



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Informazioni su questo libro

Si tratta della copia digitale di un libro che per generazioni è stato conservata negli scaffali di una biblioteca prima di essere digitalizzato da Google nell'ambito del progetto volto a rendere disponibili online i libri di tutto il mondo.

Ha sopravvissuto abbastanza per non essere più protetto dai diritti di copyright e diventare di pubblico dominio. Un libro di pubblico dominio è un libro che non è mai stato protetto dal copyright o i cui termini legali di copyright sono scaduti. La classificazione di un libro come di pubblico dominio può variare da paese a paese. I libri di pubblico dominio sono l'anello di congiunzione con il passato, rappresentano un patrimonio storico, culturale e di conoscenza spesso difficile da scoprire.

Commenti, note e altre annotazioni a margine presenti nel volume originale compariranno in questo file, come testimonianza del lungo viaggio percorso dal libro, dall'editore originale alla biblioteca, per giungere fino a te.

## Linee guida per l'utilizzo

Google è orgoglioso di essere il partner delle biblioteche per digitalizzare i materiali di pubblico dominio e renderli universalmente disponibili. I libri di pubblico dominio appartengono al pubblico e noi ne siamo solamente i custodi. Tuttavia questo lavoro è oneroso, pertanto, per poter continuare ad offrire questo servizio abbiamo preso alcune iniziative per impedire l'utilizzo illecito da parte di soggetti commerciali, compresa l'imposizione di restrizioni sull'invio di query automatizzate.

Inoltre ti chiediamo di:

- + *Non fare un uso commerciale di questi file* Abbiamo concepito Google Ricerca Libri per l'uso da parte dei singoli utenti privati e ti chiediamo di utilizzare questi file per uso personale e non a fini commerciali.
- + *Non inviare query automatizzate* Non inviare a Google query automatizzate di alcun tipo. Se stai effettuando delle ricerche nel campo della traduzione automatica, del riconoscimento ottico dei caratteri (OCR) o in altri campi dove necessiti di utilizzare grandi quantità di testo, ti invitiamo a contattarci. Incoraggiamo l'uso dei materiali di pubblico dominio per questi scopi e potremmo esserti di aiuto.
- + *Conserva la filigrana* La "filigrana" (watermark) di Google che compare in ciascun file è essenziale per informare gli utenti su questo progetto e aiutarli a trovare materiali aggiuntivi tramite Google Ricerca Libri. Non rimuoverla.
- + *Fanne un uso legale* Indipendentemente dall'utilizzo che ne farai, ricordati che è tua responsabilità accertarti di farne un uso legale. Non dare per scontato che, poiché un libro è di pubblico dominio per gli utenti degli Stati Uniti, sia di pubblico dominio anche per gli utenti di altri paesi. I criteri che stabiliscono se un libro è protetto da copyright variano da Paese a Paese e non possiamo offrire indicazioni se un determinato uso del libro è consentito. Non dare per scontato che poiché un libro compare in Google Ricerca Libri ciò significhi che può essere utilizzato in qualsiasi modo e in qualsiasi Paese del mondo. Le sanzioni per le violazioni del copyright possono essere molto severe.

## Informazioni su Google Ricerca Libri

La missione di Google è organizzare le informazioni a livello mondiale e renderle universalmente accessibili e fruibili. Google Ricerca Libri aiuta i lettori a scoprire i libri di tutto il mondo e consente ad autori ed editori di raggiungere un pubblico più ampio. Puoi effettuare una ricerca sul Web nell'intero testo di questo libro da <http://books.google.com>

Stanford University Libraries



3 6105 004 146 317

540.5

G22:





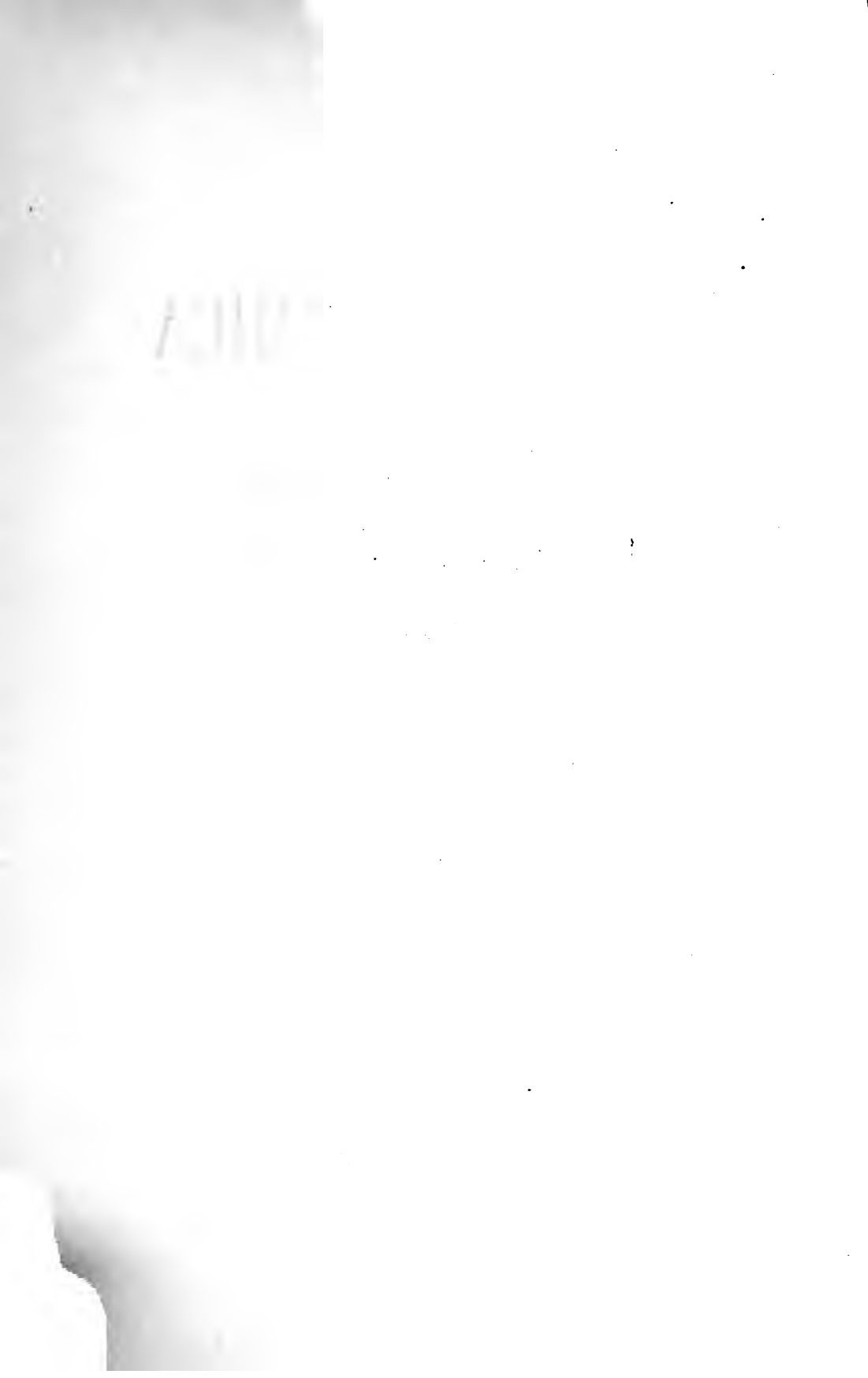




**GAZZETTA CHIMICA**

**ITALIANA**

---



LA  
GAZZETTA CHIMICA  
ITALIANA

---

ANNO XIII, VOL. XIII.—1883

---

PALERMO  
Tipografia di Michele Amenta .  
Palazzo Colonna Via V. Em., 431.

1883



142152

YRASHU  
ROMUL, ORPHATZ ORA. EL  
YTRASHU

# INDICE DEL VOLUME XIII.

## FASCICOLO I.

(Pubblicato il 26 gennaio 1883)

	Pag.
<b>E. Paternò</b> —Il Laboratorio chimico della R. Università di Palermo nell' ultimo decennio . . . . .	1
<b>F. Ceppola</b> —Nuove ricerche sulla genesi delle ptomaine . . . . .	11
<b>G. L. Ciamician ed M. Dennstedt</b> —Studi sui composti della serie del pirrol . . . . .	14
<b>A. Bartoli e G. Papasogli</b> —Sull'elettrolisi delle soluzioni di acido fluoridrico e di antimonio potassico con elettrodi di carbonio. . . . .	22
<b>A. Bartoli</b> —Sulla costituzione degli elettroliti . . . . .	27
<b>A. Bartoli e G. Papasogli</b> —Sull'elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni di acido borico . . . . .	35
<b>A. Bartoli e G. Papasogli</b> —Ricerche sulla elettrolisi con elettrodi di carbone delle soluzioni dei composti binarii e di varii altri composti acidi e salini . . . . .	37

## FASCICOLO II.

(Pubblicato il 25 febbraio 83)

<b>A. Piccini</b> —Ossidazione dell'acido titanico . . . . .	57
<b>L. Balbiano</b> —Distillazione secca del bibromoanisato sodico . . . . .	65
<b>M. Napolitano</b> —Sopra alcuni derivati dell'acido paracresolico . . . . .	73
<b>B. Ferre</b> —Ricerche analitiche sui petrolii italiani . . . . .	77
<b>A. Longi</b> —Ioduro d'argento ammonico. . . . .	86
<b>A. Longi</b> —Studio intorno a varii coefficienti di solubilità di alcuni sali di argento, e metodo per la ricerca degli acidi cianidrico, cloridrico, bromidrico, jodidrico, clorico, bromico, jodico, ferrocianidrico e ferricianidrico . . . . .	87
<b>U. Schiff</b> —Acido protocatannico ed anidridi di ossiacidi aromatici. . . . .	90

<b>O. Luxardo</b> — Ricerche sulla esistenza di sostanze alcaloidee nei semi di mais . . . . .	Pag. 94
<b>M. Abelli</b> — Sui cloruri di orto e metanitrobenzile . . . . .	97
<b>P. Maissen</b> — Sui prodotti di addizione di alcuni terpeni . . . . .	99
<b>Ciamician e Dennstedt</b> — Azione del cloruro di cianogeno sul composto potassico del pirrol . . . . .	102
<b>A. Hantsch</b> — Sulla sintesi dei composti piridici per mezzo dell'etere diacetico e dell'ammonaldeide . . . . .	105

## FASCICOLO III.

(Pubblicato il 31 marzo 83)

<b>U. Schiff</b> — Intorno alla metaamidobenzamide . . . . .	113
<b>B. Nasini</b> — Studi sul potere rotatorio dispersivo delle sostanze organiche . . . . .	120
Rivista dei lavori di Chimica pubblicati in Italia . . . . .	171

## FASCICOLO IV e V.

(Pubblicato il 10 maggio 83)

<b>B. Schiff</b> — Sui volumi molecolari delle sostanze liquide . . . . .	177
<b>G. A. Barbaglia</b> — Sugli alcaloidi del <i>Buxus sempervirens</i> . . . . .	249
<b>C. Schiaparelli ed M. Abelli</b> — Sui nitroderivati della resorcina . . . . .	257
<b>L. Ricciardi</b> — Sulla diffusione del vanadio nel regno minerale e vegetale . . . . .	259
<b>V. Oliveri</b> — Ricerche sulla costituzione del florol . . . . .	263
<b>G. Massara</b> — Sopra un nuovo composto della chinina col cloralio . . . . .	269
<b>S. Sardo</b> — Sintesi dell'acido fenilmelilottico . . . . .	273
<b>V. Oliveri</b> — Tentativo di sintesi dell'acido fluoretico per mezzo dell'anisilmetilchetone . . . . .	275
Rivista dei lavori di chimica pubblicati in Italia . . . . .	277

## FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 14 maggio 83)

<b>A. Bartoli e G. Papasogli</b> — Elettrolisi delle soluzioni di ammoniaca e dei sali ammoniacali con elettrodi di carbone . . . . .	251
<b>A. Bartoli e G. Papasogli</b> — Elettrolisi della glicerina con elettrodi di carbone . . . . .	287
<b>A. Vigna</b> — Fermentazione della glicerina coi batteri del tartrato ammonico . . . . .	293
<b>B. Nasini</b> — Sulla refrazione atomica dello zolfo . . . . .	296
<b>G. Spica ed O. Magnanini</b> — Sopra un ossibromotoluochinone . . . . .	312
<b>L. Pratesi</b> — Sull'etere metilendietilico . . . . .	313
<b>E. Pollacci</b> — Ricerca dell'acido solforico libero nei vini e negli aceti . . . . .	315

<b>G. Bernheimer ed B. Nasini</b> — Sulle relazioni esistenti fra il potere refrangente e la costituzione chimica delle sostanze organiche . . . . .	Pag. 317
<b>G. L. Ciamician e P. Silber</b> —Ricerche sulla pirocolla. . . . .	320
<b>Rivista dei lavori di chimica pubblicati in Italia.</b> . . . .	323

## FASCICOLO VII.

(Pubblicato il 15 luglio 83)

<b>A. Piutti</b> —Sull'acido ftalamidobenzoico (1,3) . . . . .	329
<b>G. Bernheimer</b> —Intorno ad alcuni derivati della berberina . . . . .	342
<b>G. Trottarelli</b> —Ricerche sopra talune rocce del territorio di Terni. . . . .	347
<b>G. Koerner e A. Menozzi</b> —Intorno all'azione del joduro di metile sulla leucina ed altre sostanze analoghe. . . . .	350
<b>M. Filletti</b> —Sintesi dello scatol . . . . .	358
<b>Koerner e Böhringer</b> — Intorno agli alcaloidi della corteccia di Angusture . . . . .	365
<b>G. Massara</b> — Sopra l' azione di alcune aldeidi aromatiche sulla chinina . . . . .	367
<b>P. Haussen</b> —Studio chimico della meteorite di Alfanello . . . . .	369
<b>L. Margary</b> — Azione decolorante dei composti ferrici sull'indaco. . . . .	374
<b>B. Nasini</b> —Sul potere rotatorio dell'acido fotosantonico . . . . .	375
<b>M. Filletti</b> — Trasformazione dello scatol in indol e preparazione dell'indol . . . . .	378
<b>G. Bizio</b> —Sulla decomposizione dell'acido ossalico sciolto nell'acqua. . . . .	381

## FASCICOLO VIII.

(Pubblicato il 16 agosto 83)

<b>A. Cannizzaro</b> —Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonos. . . . .	385
<b>Ciamician e Dennstedt</b> —Azione dell'idrogeno nascente sul pirolo . . . . .	395
<b>Ciamician e Silber</b> —Studi sui composti della pirocolla . . . . .	403
<b>C. E. Zay</b> —Sul cloroaurato di trimetilammina . . . . .	420
<b>G. Errera</b> —Azione del cloro sul cimene bollente . . . . .	421
<b>C. Schiaparelli</b> —Sulla saponina dalla <i>Saponaria officinalis</i> . . . . .	422
<b>F. Marino-Zucco</b> — Sulle così dette ptomaine in relazione alle ricerche tossicologiche . . . . .	431
<b>A. Funaro e L. Busatti</b> — Studi chimico-mineralogici sopra minerali italiani . . . . .	433
<b>L. Pratesi</b> —Sull'esametilenammina . . . . .	437
<b>L. Margary</b> —Derivati bromurati del $\beta$ -naftolazobenzol . . . . .	438

## FASCICOLO IX.

(Pubblicato l'11 ottobre 83)

<b>F. Marino-Zucco</b> —Sulle ptomaine del Selmi . . . . .	441
<b>G. Bernheimer</b> —Studi sulla sparteina . . . . .	451

## VIII

<b>A. Cavazzi</b> —Sull'uso del solfato ferrico nell' assaggio degli ioduri mescolati con cloruri e bromuri alcalini . . . . .	Pag. 454
<b>G. L. Ciamician ed M. Dennstedt</b> — L'acetilpirrolo ed il pseudoacetilpirrolo . . . . .	455
<b>A. Longi</b> —Il solfato di paratoluidina qual reattivo dell'acido nitrico. . . . .	465
<b>A. Longi</b> —Ricerca dell'acido nitrico in presenza di altri acidi che possono mascherare le sue reazioni . . . . .	468
<b>A. Longi</b> — Determinazione degli acidi nitroso e nitrico soli o in mescolanza . . . . .	469
<b>A. Longi</b> —Determinazione dei gas disciolti nei liquidi acquosi . . . . .	479
<b>A. Longi</b> —Metodo di determinazione volumetrica dell'acido nitrico. . . . .	482
<b>D. Macaluso</b> —Sull'ossidazione spontanea del mercurio . . . . .	485
<b>D. Bissarri e G. Campani</b> — Tentativi per ottenere l'acido tartronico dalla glicerina e l'acido tartrico dall'eritrite mediante ossidazione elettrolitica . . . . .	490
Rivista dei lavori di chimica pubblicati in Italia . . . . .	492

## FASCICOLO X.

(Pubblicato il 29 dicembre 83)

<b>G. Pellizzari</b> —Eteri benzilici delle diossibenzine . . . . .	501
<b>U. Schiø</b> —Nuove ricerche sull'arbutina . . . . .	508
<b>F. Canzoneri</b> —Studi sulla resina di <i>thapsia</i> . . . . .	514
<b>F. Coppola</b> — Trasformazione degli acidi fluobenzoinici nell'organismo animale . . . . .	521
<b>G. Massara</b> —Monocloro e dicloroacetato di chinina . . . . .	525
<b>G. Massara</b> —Sull'azione dell'aldeide benzoica e dell'acido solforico sopra un miscuglio di anilina e nitrobenzina . . . . .	527
<b>G. Massara e G. Possetti</b> — Sull'azione del cloruro di benzile sulla chinina . . . . .	529
<b>E. Paternò e V. Oliveri</b> —Fluorobenzina e fluorotoluene . . . . .	533
<b>E. Paternò</b> —Sul cimene dall'acido omocuminico . . . . .	335
<b>I. Guareschi ed A. Mosso</b> — Lettera al prof. Paternò riguardo alle ricerche sulle ptomaine . . . . .	538
<b>F. Sestini</b> —Risposta alla « Reclamation des M.M. Camille Vincent e Delechanal à propos d'un procédé de preparation du solfocarbonate etc. » . . . . .	538
<b>A. e D. Gibertini</b> — Sullo stato dell'acido solforico nel vino o nelle soluzioni di cremortartaro, quando vi venga versato nella quantità necessaria alla totale decomposizione di quest'ultimo o in una quantità minore . . . . .	539
<b>A. Pinetti</b> —Azione dell'anidride fosforica sulle monoamine secondarie. . . . .	542
<b>G. L. Ciamician e P. Silber</b> —Sintesi della pirocolla . . . . .	563
<b>G. Nourati-Mansoni</b> —Dell'azione del solfito alluminico sull'idrosido manganico . . . . .	567



# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

---

**Il Laboratorio di Chimica della R. Università di Palermo  
nell'ultimo decennio (1872-1882)**

**relazione di E. PATERNO**

---

Il desiderio di veder migliorato lo Stabilimento scientifico che dirigo dal dicembre 1872, mi spinge a presentare al pubblico competente, racchiusa in poche pagine, la storia del Laboratorio Chimico dell'Università di Palermo in questi ultimi dieci anni. E ciò perchè ciascuno possa farsi da un lato un concetto del modo come ho adempiuto al mio ufficio, e dall'altro lato, considerando i risultati ottenuti in rapporto ai mezzi di cui ho disposto, giudichi se io abbia delle ragioni fondate per sperare in un efficace incoraggiamento.

Inoltre io credo che chi ha la grave responsabilità della direzione di un Laboratorio scientifico sia nel dovere, di quando in quando, di dar conto al pubblico dell'opera sua, affinchè senza che sia menomata quella indipendenza necessaria ai cultori della scienza, il paese sappia come s'impiega il denaro, l'utile che se ne ricava ed abbia gli elementi necessari per giudicare l'andamento di uno dei più importanti fattori della civiltà nazionale, qual'è senza dubbio il progresso scientifico.

## **1. DESCRIZIONE DEI LOCALI**

Il Laboratorio Chimico dell'Università di Palermo è collocato al 2° piano dello edificio universitario, il quale sorge nella via Macqueda in prossimità ai quattro cantoni di Città, e precisamente di rimpetto al Palazzo municipale, cioè nel centro più popoloso e di maggior traffico. Esso occupa un terzo circa di questo secondo piano.

Si accede al Laboratorio, come si vede dalla pianta, per due

scale diverse, delle quali una S porta all'anfiteatro, l'altra S<sub>1</sub> al Laboratorio veramente detto.

Prendendo la mossa da quest'ultima si presenta pel primo un lungo corridoio (largo m. 3,70 e lungo m. 27) che ho utilizzato per magazzino della vetreria, distribuita negli armadj segnati nella pianta. Ai due lati di questo corridoio sono diverse stanze: cominciando dalla destra viene per prima una stanza ad uso di libreria, ne segue un'altra un poco più spaziosa, nella quale trovasi la macchina pneumatica e alcuni armadj e che per mancanza di mezzi non mi è finora riuscito di adottare per stanza di lavoro; e finalmente una terza, nella quale trovasi un banco da lavoro, un armadio ed una cappa. In questa stanza dalle dimensioni di 4 m. sopra 6,20 lavorano ordinariamente per le loro ricerche due preparatori.

A sinistra del corridoio si trovano 4 stanze, la prima più ampia con banchi, armadj e cappa è la stanza di lavoro del Direttore, la seconda serve per le bilance, la terza per conservare i pochi strumenti di misura che il Laboratorio possiede, la quarta infine per magazzino di prodotti; queste ultime tre stanze hanno in media la superficie di mq. 50. Al termine del corridoio trovasi una grande stanza, la più ampia del Laboratorio che è adattata (se è pur permesso usare questa parola) per uso degli studenti di analisi chimica e di chimica docimastica; contiene due lunghi banchi nel mezzo, ciascuno con 12 posti, ed un banco al muro con altri due posti corrispondenti alle due finestre. È fornita di tre cappe.

Dalla sala di esercitazioni si passa in una stanza quasi oscura, nella quale sono alcuni fornelli, e che serve per i lavori grossolani; a sinistra di essa trovasi un'altra stanzetta dove sono alloggiati gli alambicchi; finalmente viene una stanzetta bislunga che serve alla preparazione delle lezioni, e l'anfiteatro.

Questo è tutto lo spazio di cui posso disporre.

Come si vede, stanze adatte al lavoro (e Dio sa come) nel Laboratorio, non ve ne sono che due, quelle D ed E e pure nel Laboratorio hanno sempre lavorato oltre a me, cinque assistenti, e per lo meno altri cinque studenti interni, sovente in maggior numero. Ciò serve a provare in quali angustie di spazio ci siamo trovati e ci troviamo continuamente.

Un altro gravissimo inconveniente nasce dalla disposizione della sala di esercitazioni, la quale, trovandosi nel centro del Laboratorio, nei giorni degli esercizi è sorgente di puzzo e rende difficile la circolazione.

Altri gravi inconvenienti sono, la mancanza di una adeguata

distribuzione del gas e dell'acqua e quella, in generale, di tutte le comodità che rendono meno disagiata e nociva il soggiorno continuo in un Laboratorio chimico, agevolando il lavoro scientifico.

## 2. MATERIALE SCIENTIFICO.

Passerò brevemente in rassegna gli strumenti, gli utensili principali, la vetreria, i prodotti, i libri che possiede il Laboratorio, perchè ciascuno possa farsi un concetto del modo come esso è fornito.

*Strumenti.* Di strumenti nel senso della parola il Laboratorio possiede i seguenti:

1. Un'apparecchio per la liquefazione dell'anidride carbonica sistema Natterer.
2. Una macchina pneumatica Bianchi, in stato assai deplorabile.
3. Un buon microscopio Hartnack.
4. Un saccarimetro Soleil.
5. Uno spettroscopio ad un prisma, piccolo modello.
6. Un catetometro Perreaux.
7. Un barometro Fortin.
8. Un calorimetro di Favre e Silbermann.
9. Un grande rocchetto Rumkorf.
10. Eudiometro Doyere completo.
11. Eudiometro Regnault.
12. 4 Bilance di precisione.
13. Apparecchi Bunsen per l'analisi de' gas.

Tutti questi apparecchi furono acquistati dal prof. Cannizzaro nell'epoca dell'impianto del Laboratorio, e molti, oltre a non essere di perfetta costruzione, sono deteriorati pel continuo uso, o sono fatti inutili dal progresso della scienza.

*Utensili.* Se vi fosse da far paragoni direi che per questa parte il Laboratorio può dirsi meno fornito. Non dirò che non mi è stato mai possibile di acquistar gli apparecchi di Hofmann per le esperienze di corso, perchè sarebbe cosa di lusso, ma mi limito soltanto ad accennare che a cominciare dalle lampade, sostegni, bagni maria, stufe e venendo giù giù sino alle lime, si è sempre sofferto una penuria da non credersi, e tale da portare spesso uno spreco di tempo grandissimo, dovendo aspettare sovente per poter fare una operazione che l'utensile necessario sia lasciato libero da altri che l'utilizzava per altro lavoro.

*Vetreria, oggetti di porcellana ecc.* In un Laboratorio in cui ordinariamente lavorano un professore, cinque preparatori, per lo

meno altri cinque allievi interni e per tutto l'anno scolastico fanno delle esercitazioni in media 30 studenti, il consumo della vetreria, e degli oggetti di porcellana deve essere considerevole ed io credo di non esagerare dicendo che richiede una spesa di almeno due mila lire annue. Ora, non essendo possibile disporre d'una tale somma, nasce che il magazzino è sempre sfornito; e se un giorno per effetto di una recente commissione vi sono abbastanza palloni o storte, mancheranno i cristallizzatori e le capsule o viceversa; in modo da dover sempre e continuamente lottare con le più grandi strettezze.

*Prodotti.* Nè certo migliori sono le condizioni del Laboratorio per ciò che spetta ai prodotti.

Dirò in una parola che manca affatto una collezione, perchè, rappresentando le collezioni, sebbene in sè stesse utilissime, un capitale morto, non mi è stato mai possibile disporne.

Ma ciò è nulla; la cosa più grave si è che nel meglio di una ricerca capita sovente di dovere fermarsi, sia perchè non vi è più biossido di manganese per preparare il cloro, sia perchè è esaurito il carbonato di bario, sia perchè son venuti meno i solventi ecc ecc; e si osservi che questi inconvenienti, gravi da per tutto, sono a Palermo gravissimi per le conseguenze, non presentando il mercato mezzo di pronto rimedio, anche quando si trovi il danaro pronto.

*Libri.* Convinto che in un Laboratorio di ricerche una delle cose più necessarie per dare un buon indirizzo sia una libreria ben corredata, tanto più in una città come Palermo che non dispone di una pubblica Biblioteca convenientemente fornita di libri e periodici scientifici, ho posto una particolare cura a completare mano mano la libreria del Laboratorio. Ancora sono lungi dal poter dire di possedere un buon corredo di libri, ma certo relativamente a tutto il rimanente la libreria è la cosa meglio fornita.

Oltre a possedere i migliori manuali di Chimica generale ed applicata francesi, inglesi e tedeschi, abbiamo i Dizionarj del Wurtz, del Watts e del Fehling, l'Enciclopedia del Selmi, ed i più importanti periodici; però di collezioni complete non abbiamo che il *Jahresbericht* di Berzelius, continuato sino ai giorni nostri (meno due annate), il *Journal fuer praktische Chemie*; il *Bulletin de la Société chimique de Paris*; lo *Zeitschrift fuer analytische Chemie*; i *Comptes Rendus* cominciano dal 1863, gli *Annalen der Chemie* dal 1862, degli *Annales de Chimie et de Physique* abbiamo pochissime annate, del *Journal of the Chemical Society* le ultime tre soltanto ecc.

Sentiamo notevolmente la mancanza delle prime 30 annate degli *Annali di Liebig* (che costano circa lire tre mila) e dei due più importanti trattati di Chimica, cioè del *Graham-Otto* e dello *Gmelin*.

### 3. RICERCHE COMPIUTE NEL DECENNIO

Per questo riguardo credo sufficiente dare lo elenco per ordine cronologico delle pubblicazioni fatte durante il tempo ch'io dirigo il Laboratorio. Eccole:

1. Sintesi dell'acido fenilpropilico (Paternò).
2. Ricerche sul fenolbenzilato (Paternò e Fileti).
3. Nuove ricerche sul fenolbenzilato (Paternò e Fileti).
4. Notizia sull'acetale monoclorurato (Paternò e Mazzara).
5. Sulla distillazione secca del formiato calcico (Lieben e Paternò).
6. Studj sul cloral (Paternò ed Ogialoro).
7. Ricerche sopra il cimene (Paternò).
8. Determinazione del peso specifico del cimene di diverse provenienze, del cumene e della benzina (Paternò e Pisati).
9. Sui reattivi del fenolo (G. Tasca-Lanza).
10. Sulla identità del cimene dalla canfora e dalla essenza di terebentina (Paternò).
11. Misura dell'indice di rifrazione del cimene, della benzina e di taluni derivati del timol naturale e del sintetico (Paternò e Pisati).
12. Ricerche sopra alcuni derivati del timol naturale e di quello sintetico (Paternò).
13. Sul nitrile paratoluico ed alcuni suoi derivati (Paternò e Spica).
14. Sopra un glucosato di rame (Fileti).
15. Esperienze per ottenere un acido cimenicarbonico (Paternò e Fileti).
16. Sopra alcuni derivati alfatoluici (Colombo e P. Spica).
17. Nuovo modo di formazione del fenolbenzilato (Paternò e Fileti).
18. Sopra i due isomeri acidi amidocuminici (Paternò e Fileti).
19. Azione della luce sull'acido nitrocuminico (Paternò e Fileti).
20. Sopra i derivati benzilici dell'urea e della solfurea (Paternò e P. Spica).
21. Sul cianuro di acetile (Fileti).
22. Sull'amide paratoluica (P. Spica).



23. Azione del cloruro di cianogeno gassoso e del solido sull'alcool cuminico (P. Spica).

24. Azione del ioduro di allile e dello zinco sull'etere ossalico (Paternò e Spica).

25. Sintesi della propilisopropilbenzina (Paternò e Spica).

26. Ricerche sopra l'acido usnico e sopra due nuovi principj estratti dalla *Zeora sordida* (Paternò).

27. Sull'esperidina (Paternò e Briosi).

28. Notizia sopra i nitroderivati dell'aldeide salicilica (Mazzara).

29. Ricerche sulla picrotossina (Paternò ed Ogliastro).

30. Ricerche sul cumofenol (Paternò e P. Spica).

31. Sulla propilbenzina normale e sui propilfenoli (Paternò e Spica).

32. Sopra un nuovo gruppo di composti « le seleniuree » e sopra un metodo per determinare il selenio in tali composti (P. Spica).

33. Sopra un nuovo acido estratto dalla *Lecanora atra* (Paternò ed Ogliastro).

34. Nuove ricerche sulla picrotossina (Paternò ed Ogliastro).

35. Nota sulla sordidina (Paternò).

36. Sopra un nitroderivato dell'aldeide paraossibenzoica (Mazzara).

37. Sulla propilisopropilbenzina e sugli acidi propilbenzoico ed omotereftalico, prodotti della sua ossidazione (Paternò e Spica).

38. Sopra taluni derivati del cimene (Paternò e Colombo).

39. Una esperienza sulla betulina (Paternò e P. Spica).

40. Sopra alcuni reattivi del glucosio (Mazzara).

41. Sopra alcuni derivati dell'etere tetraclorurato (Paternò).

42. Sulla identità degli acidi usnico e carbousnico (Paternò).

43. Sulla preparazione dell'ossicloruro di carbonio (Paternò).

44. Sulla costituzione dei composti cuminici e del cimene (Paternò).

45. Sul cresol benzilato (Paternò e Mazzara).

46. Sopra l'acido cumofenolcarbonico (Paternò e Mazzara).

47. Sopra due propilfenoli e sopra altri derivati della propilbenzina (P. Spica).

48. Sintesi dell'acido fenilcinnamico (Ogliastro).

49. Studj sul *Teucrium fruticans* (Ogliastro).

50. Sopra alcuni derivati del canfotimol (Paternò e Canzoneri).

51. Sulla costituzione del cimene dell'alcool cuminico e sui timoli (Paternò e P. Spica).

52. Sull'acido propilbenzoico (Paternò).

51. Sul cimene benzilato (Mazzara).
52. Nuovi studj sulla picrotossina (Paternò ed Ogialoro).
53. Sulla supposta identità della colombina con la limonina (Paternò ed Ogialoro).
54. Analisi chimica dell' acqua minerale di Termini-Imerese (Paternò e Mazzara).
55. Studj sulla Satureja Iuliana (P. Spica).
56. Sul cimene dall'alcool cuminico (Paternò e Spica).
57. Breve notizia sull'acido cimencarbonico (Paternò e Spica).
58. Sul fenoltolilato (Mazzara).
59. Sulla ossiazobenzina e la parametilossiazobenzina (Mazzara).
60. Sull'acido metamidocinnamico (Mazzara).
61. Sintesi della fenilcumarina (Ogialoro).
62. Sui solfacidi del cumene e sopra un nuovo cumofenel (P. Spica).
63. Ricerche sui prodotti di ossidazione dei derivati alcoolici del timol naturale e del sintetico (Paternò e Canzoneri).
64. Sull'acido paraossimetilfenilcinnamico e sull'ossimetilstilbene (Ogialoro).
65. Sulle ammine corrispondenti all'alcool  $\alpha$  toluico (P. Spica).
66. Sopra un processo facile e rapido per determinare ad un tempo l'azoto, il solfo ed il cloro nelle sostanze organiche (P. Spica).
67. Ricerche sopra alcuni derivati del timol naturale e del sintetico (Paternò e Canzoneri).
68. Nota sull'ossidazione dell'etere metilico del paraxilenol (Canzoneri).
69. Contribuzione all'analisi di gaz (Fileti).
70. Sulle due modificazioni dell'acido amidocuminico e sull'acido acetilamidocuminico (Fileti).
71. Distillazione della cinconina sullo zinco (Fileti).
72. Ricerche e considerazioni sulla natura chimica della picrotossina (Paternò ed Ogialoro).
73. Sulla sintesi delle aldeidi aromatiche per mezzo del cloruro di cromile (Paternò e Scichilone).
74. Sopra taluni composti organici fluorurati (Paternò).
75. Ricerche dirette alla sintesi del timol (Paternò e Canzoneri).
76. Derivati del timol benzilato (Mazzara).
77. Sugli acidi benziossifenil- e parametilossifenilacetico (Mazzara).
78. Azione della cloridrina solforica sul nitrocimene (T. Leone).
79. Sugli acidi timolattici (Scichilone).

80. Ricerche sulla genesi delle ptomaine (Paternò e P. Spica).
81. Ricerche sui tre acidi fluobenzoici isomeri e sugli acidi fluotoluico e fluoanisico (Paternò ed Oliveri).
82. Sulla ossiazobenzina (Scichilone).
83. Nuove ricerche sull'acido usnico e sopra altri derivati che si estraggono dai licheni (Paternò).
84. Ricerche sull'acido lapacico (Paternò).
85. Sull'orcendiazotoluidina (Scichilone).
86. Sopra un polimero del toluochinone (G. Spica).
87. Sul dixilene ed i suoi prodotti di ossidazione (V. Oliveri).
88. Studio sul paraxilenol (V. Oliveri).
89. Sull'amilnaftalina sintetica (T. Leone).
90. Ricerche sul *Tarchonantus canthoratus* (F. Canzoneri e G. Spica).
91. Sopra un nuovo acido estratto dal *Psoroma crassum* (G. Spica).
92. Sulla bibromonaftalina  $\alpha \beta$  (F. Canzoneri).
93. Sugli acidi allilossibenzoici (Scichilone).
94. Distillazione della stricnina sullo zinco (Scichilone).
95. Sulla mannitina, nuovo alcaloide ottenuto dalla mannite (Scichilone).
96. Sui derivati bromurati del toluochinone (Canzoneri e G. Spica).
97. Ricerche sulla genesi delle ptomaine (F. Coppola).

#### 4. DEI MEZZI DEL LABORATORIO. CONCLUSIONE

Da quanto ho superiormente esposto risulta assai chiaramente che il Laboratorio Chimico della Università di Palermo dispone di un locale molto più ristretto di quello che sarebbe indispensabile, il quale è inoltre in istato deplorabile, mal distribuito e peggio adattato. Risulta pure che il Laboratorio manca di utensili, strumenti, prodotti, che in poche parole esso è tutt'altro che uno Stabilimento scientifico corrispondente allo stato attuale della scienza chimica ed ai bisogni di una grande Università. Purtuttavia si sono compiuti in questo Laboratorio un numero non ispregevole di ricerche scientifiche, e nello spazio di un decennio si sono formati valenti professori che occupano degnamente delle cattedre nelle primarie Università del Regno. Bisogna quindi riconoscere lealmente che si deve un pochino di lode, per il lavoro scientifico e per la liberalità con la quale lo stabilimento è stato aperto indistintamente a tutti coloro che hanno mostrato desiderio e volontà d'istruirsi. Ma lasciamo questa digressione e veniamo invece ad esaminare i mezzi di cui

il Laboratorio ha potuto fin ora disporre. Quando io fui nominato, cioè nel dicembre del 1872, la dotazione era di L. 4000, annue; fu accresciuta nel 1875 e fu portata a L. 6000; però fino all'ultimo anno pesava su di essa una deduzione del 6,50 %. Oltre alla dotazione ho avuto, specialmente negli ultimi anni, degli assegni straordinari per incoraggiamento delle ricerche scientifiche, che però non hanno mai superato in un anno L. 3000; complessivamente ecco le somme precise di cui ho potuto disporre:

1873 . . .	L. 5798,23
1874 . . .	» 4738,73
1875 . . .	» 6610,07
1876 . . .	» 5610,69
1877 . . .	» 5606,31
1878 . . .	» 7600,04
1879 . . .	» 8612,90
1880 . . .	» 8609,58
1881 . . .	» 9000,00
1882 . . .	» 6000,00 (1)

Questo per la parte degli introiti. Potrei ora avvalendomi dei resoconti mostrare come ciò sia stato speso, ma la credo opera inutile ed oziosa. Mi limiterò invece ad alcune osservazioni d' indole generale. Comincerò dall'accennare, per chi lo ignori, che il gaz a Palermo si paga a L. 0,48 il metro cubo, la qual cosa importa una spesa annua di L. 1200 circa; per lo meno altre L. 1000, secondo le ricerche che sono in corso, si spendono nel Laboratorio pei solventi ordinarij (alcool, etere, benzina, cloroformio); una somma egualmente considerevole costano gli acidi grezzi (cloridrico, nitrico e solforico); si aggiungano a queste le spese per la vetreria, i reattivi, i prodotti, i libri, mettendo tutto in relazione alle ricerche compite e delle quali ho dato lo elenco ed alle persone che ordinariamente lavorano in Laboratorio, e sarà facile giudicare, per chi ha la più lontana cognizione di un Laboratorio, quali e quante debbano essere le angustie in cui ho dovuto e debbo trovarmi. Sarò pure appieno giustificato se in 10 anni non mi è stato possibile di prelevare una cifra per comperare uno strumento o un utensile un poco costoso, se non ho potuto adattare convenientemente i locali e se a cagion di esempio abbiamo dovuto sino a pochi giorni addietro avvalerci in tutto il Laboratorio di un solo fornello a combustione, di

(1) Non ho però perduto la speranza di ottenere anche pel 1882 un assegno straordinario come per gli altri anni.

vecchio modello, quando nel Laboratorio si fanno in media più di 250 combustioni in un anno. La via che mi si presentò sino dal primo giorno che ebbi la Direzione del Laboratorio era doppia: avrei potuto propormi di metter su, come è stato fatto da altri, un Laboratorio ben corredato ed elegante, fornito di buoni strumenti, e utensili varj, ma allora non avrei dovuto lavorare né far lavorare; o pure lavorando e spingendo altri al lavoro avrei dovuto impiegare tutti i mezzi a questo scopo e trascurare il rimanente. Ho creduto mio dovere scegliere la seconda strada, ma nemmeno questa ho potuto battere con franchezza e libertà d'azione perchè ad ogni passo ho trovato un intoppo, una nuova difficoltà da superare. E queste difficoltà sono andate crescendo col tempo come era facile prevedere ed è più facile comprendere; e se ho potuto fin ora alla meno peggio trovare i mezzi per il lavoro, nell'avvenire forse non lo potrò più perchè il Laboratorio ha ora esaurito tutte le risorse; e quindi se non si provvederà altrimenti mi sarà giuoco forza nell'avvenire restringere la cerchia della mia azione, e non tenendo più il Laboratorio aperto a tutti coloro che si presentano con speranza di buona riuscita, impiegare l'opera degli assistenti soltanto per il servizio del pubblico, facendo in altri termini quello che si è fatto in qualche altro luogo; solo in tal modo la dotazione potrà essere sufficiente e potrò uscire dalle angustie continue, a cui il concetto, fosse troppo elevato del mio dovere come insegnante e cittadino, mi ha tenuto e mi tiene. E pure non è mancato e forse non manca tuttora chi in buona fede creda che il Laboraterio chimico sia il migliore ed il prediletto fra gli stabilimenti scientifici dell'Università di Palermo, ch'esso assorba e consumi oltre misura!

Causa prima di questa opinione, abbastanza sparsa in Palermo e fuori, sono stato in gran parte io stesso, perchè poco inclinato alle incessanti ed insistenti richieste e molto meno adatto a far risplendere l'opera mia, mi sono ristretto nella modesta cerchia di ciò che ho creduto mio dovere, lavorando indefessamente. E se oggi mi decido a rompere il silenzio e a mettere a nudo lo stato vero delle cose lo faccio a malincuore e solo perchè lo stato del Laboratorio è tale, le condizioni sue così misere, che senza un provvedimento efficace e pronto dovrei far sospendere ogni ricerca e limitarmi nell'avvenire al solo adempimento della parte ufficiale dello insegnamento, con grave mio rammarico e forse con danno dalla gioventù studiosa.

Francamente parlando io credo che dopo i risultati ottenuti nei dieci anni che diriggo questo Laboratorio, ho il diritto di sperare di essere collocato in condizione di continuare nell'opera alla quale ho con-



sacrato buona parte della mia gioventù. Io non attribuisco molta importanza ai lavori pubblicati, nè credo che essi siano cosa da poter lusingare l'amor proprio di un cultore di scienza, ma non posso dall'altra parte considerarli come scarsi nè affatto privi di valore, quando con una sola frazione di essi Fileti, Ogliaro, Spica, Mazzara sono stati giudicati degni di essere nominati, per titoli, i primi due professori ordinari nelle Università di Torino e Napoli, il terzo a Padova e l'ultimo alla R. Scuola superiore di Medicina veterinaria di Torino. Non è inoltre dubbio che senza la grande penuria di mezzi si sarebbe fatto molto di più.

Una cosa dirò terminando ed è che sarebbe una grande ingiustizia quella di voler giudicare alla stessa stregua due uomini di scienza che esercitano il loro ufficio uno a Palermo, l'altro a Vienna, Berlino o Parigi; il frutto del lavoro di uno di questi deve presumersi che sia tutto quanto l'ingegno, l'indole, il carattere, le attitudini di esso permettono che produca; se esso coltiva un argomento piuttosto che un altro vuol dire che questo argomento volle preferire. In Palermo invece è possibile (non dirò che si sia avverato) che un professore avendo in animo di fare una data ricerca, a suo giudizio importantissima, gettando uno sguardo sul materiale del Laboratorio e sulle somme *disponibili*, finisca per farne un'altra ch'egli stesso giudica ovvia e di mediocre importanza; e ciò ammesso il caso che nell'animo di quest'uomo non entri mai la stanchezza e lo sconcerto, che sia sempre eguale a sè stesso, sempre animato della stessa attività ed energia in questa lotta quotidiana. E questo dal lato puramente ideale della scienza!

---

#### **Sulla genesi delle ptomaine;**

**nuove ricerche di FRANCESCO COPPOLA.**

---

Conchiudevo una prima memoria sullo stesso argomento, mettendo avanti l'ipotesi, che, indipendentemente dalla putrefazione, lo stesso processo d'estrazione potesse decomporre gli albuminoidi generando delle basi organiche (1).

(1) Gazz. chim. ital. t. XII, p. 511.

Tale ipotesi, quantunque fondata sulle proprietà chimiche delle sostanze proteiche, e avvalorata dai risultati delle mie esperienze fisiologiche, non poteva al certo venire accettata come un fatto, prima che avesse ricevuto una rigorosa conferma sperimentale.

La dimostrazione più ovvia, a mio parere, sarebbe stata di ripetere lo stesso processo di estrazione sopra un albuminoide qualunque chimicamente puro, e verificare sopra gli estratti da esso ottenuti le reazioni delle ptomaine. Però, siccome a me interessava egualmente di definire, se nell'organismo animale si trovino in circolazione delle basi tossiche, ho preferito un'altra dimostrazione, che, senza essere meno concludente, è molto più semplice da una parte, e offre, dall'altra, il vantaggio di risolvere le due quistioni nello stesso tempo.

Il processo del Dragendorff e quello di Stas-Otto, quasi sempre adottati in questo genere di ricerche, prescindendo dalle operazioni secondarie, consistono essenzialmente nell'acidificare dapprima, alcalizzare in seguito le sostanze da analizzare, e spossare in fine coi diversi solventi il liquido alcalino. Si fondano, cioè, sul fatto, che l'etere, il cloroformio, la benzina e gli altri solventi estraggono dalle soluzioni acquose gli alcaloidi, quando questi vi si trovano allo stato libero, e non combinati cogli acidi.

Or bene, il sangue preso in massa e il sangue arterioso in specie presentano reazione alcalina; il che importa, che, se nelle condizioni fisiologiche vi si contengono degli alcaloidi, questi, almeno parzialmente, vi si debbono trovare allo stato libero, perchè tutte le basi inorganiche spostano dai loro sali le basi organiche. Ma uno dei componenti normali del sangue è la soda: e la presenza di questa potente base esclude la possibilità, che le ptomaine vi si contengano anche in minima parte allo stato di sale.

Ciò vuol dire, che senza procedere previamente a nessuna operazione chimica, si può direttamente venire allo spossamento del sangue coi diversi solventi, sicuri per le esperienze precedenti ch'esso dovrà cedere loro tutti gli alcaloidi che possa contenere.

Importandomi anche questa volta, che il sangue non avesse subito alcuna alterazione, ho eseguito le presenti ricerche sopra circa 500 gr. di sangue, cavato ad un cane per la carotide secondo il processo descritto nella mia memoria precedente (1), e raccolto direttamente nella benzina.

Dopo avere ben bene dibattuto i due liquidi, ho filtrato per

(1) Gazz. chim. ital. loc. cit.

separare il coagulo, che fu lavato perfettamente con benzina. Per imbuto a chiavetta ho separato la benzina dal plasma sanguigno, il quale, finito di spossare colla benzina, ho in seguito dibattuto col cloroformio.

In tal modo ho ottenuto un estratto benzinico e un estratto cloroformico perfettamente corrispondenti agli estratti alcalino benzinico e alcalino cloroformico, ottenuti dai professori E. Paternò e P. Spica nelle loro esperienze sul sangue fresco (1), e da me in quelle sul sangue vivo. Avrei potuto analogamente preparare anche l'estratto amilico; ma non l'ho fatto, perchè ritengo, che l'alcool amilico non si presti per nulla a questo genere di ricerche: per altro un terzo estratto sarebbe stato del tutto superfluo al mio scopo.

### *Estratto benzinico*

Svaporata la benzina a blanda temperatura rimase uno scarso residuo solido, brunastro, di odore benzinico, la cui soluzione acquosa era indifferente alle carte reattive. Questo residuo fu ripreso con acqua solforica, e si ottenne così un estratto corrispondente alla porzione  $\beta$  dell'estratto alcalino benzinico dell'esperienze sopra ricordate.

I saggi furon fatti coll'acido fosfomolibdico, coll'ioduro mercurico-potassico, col cloruro platinico, col cloruro d'oro, coll'acido picrico, col cianuro potassico, col ferrocianuro potassico, col cloruro mercurico, coll'ioduro potassico-iodurato e col cianuro argentario-potassico; e con tutti si ebbero risultati perfettamente negativi.

### *Estratto cloroformico*

Svaporato il cloroformio rimase un residuo oleoso, brunastro, di odore sgradevole, a reazione neutra. Fu ripreso con poche gocce d'acqua acidulata con acido cloridrico; e anche con esso si ottennero reazioni assolutamente negative.

Con ciò mi pare che resti dimostrato: 1. che nel sangue normale arterioso non si trovano sostanze di natura alcaloidea; 2. che per la decomposizione, che gli albuminoidi subiscono durante il processo di estrazione del Dragendorff, si formano principi tossici, che presentano le reazioni degli alcaloidi.

(1) Ibidem t. XII, p. 63.

Queste conclusioni vengono pertanto a scalzare nelle loro basi quasi tutte le esperienze fin oggi fatte sulla genesi delle ptomaine; perchè per la loro estrazione, sia da sostanze cadaveriche, sia da sostanze putrefatte, sia da liquidi patologici, sia da liquidi fisiologici, furono sempre impiegati il processo del Dragendorff, quello di Stas-Otto o altri chimicamente equivalenti.

Parimente non si può dire fino a qual punto la putrefazione, cadaverica o comune, influisca sulla produzione di tali principi: anzi non ostante le conclusioni di A. Etard e A. Gautier (1) è fin permesso di dubitare, che la putrefazione, come non è necessaria, così non sia nemmeno sufficiente per sé sola a generare le ptomaine.

Io mi riservo intanto di studiare il meccanismo e i prodotti della decomposizione, che i diversi albuminoidi soffrono sottoposti singolarmente a tale processo d'estrazione; nella speranza, che tali ricerche possano spargere qualche luce sulla natura chimica delle sostanze proteiche, e, spiegando la genesi delle ptomaine, facilitino la soluzione della quistione tossicologica.

Laboratorio di chimica della R. Università di Palermo, nov. 1882.

### **Studi sui composti della serie del pirrolo:**

**terza memoria di G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT.**

#### **1. AZIONE DELL'ETERE CLOROCARBONICO SUL COMPOSTO POTASSICO DEL PIRROLO.**

In una Nota preliminare presentata alla R. Accademia dei Lincei nello scorso gennaio abbiamo accennato alla possibilità d'introdurre il gruppo «CO—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>» al posto del potassio nel gruppo imidico del pirrolo, e d'ottenere poi una urea corrispondente. Ora vogliamo esporre più estesamente questa reazione e descrivere dettagliatamente i nuovi composti che da essa provengono.

L'azione dell'etere clorocarbonico sul composto potassico del pirrolo è troppo violenta se il reattivo non è diluito con etere anidro. Noi abbiamo trattato il composto pirrolpotassico colla quantità cal-

(1) Comptes rendus t. 94. p. 1598.

colata di clorocarbonato etilico diluito col doppio volume di etere anidro. La reazione incomincia subito spontaneamente manifestandosi coll'ebollizione del liquido, ma cessa dopo pochi minuti; bisogna riscaldare a b. m. ancora per due ore per rendere completa la doppia scomposizione.

Finita la reazione si depone in fondo al pallone un liquido pesante assieme al cloruro potassico e ad un poco di rosso di pirrolo. Si distilla l'etere ed il clorocarbonato d'etile a b. m. e si tratta il residuo con acqua. L'olio, colorato in bruno e più pesante dell'acqua, viene separato da questa mediante un imbuto a robinetto, seccato con cloruro di calcio e distillato. Incomincia a bollire a 120° ma il termometro sale continuamente e rapidamente fino a 181°, mantenendosi costante intorno a 180°.

È molto facile di separare dopo due o tre distillazioni una frazione che passa costantemente fra 179 e 181°. Il punto d'ebollizione del nuovo corpo è 180° ad una pressione di 770 mm. È un liquido oleoso quasi insolubile nell'acqua, più pesante di questa, alla quale comunica il suo odore, che è agreevole e ricorda quello degli eteri composti. Esso è rifrangente, perfettamente incolore, e si mantiene tale all'aria ed alla luce; dopo qualche tempo però prende un coloramento giallo bruno. L'acido cloridrico lo resinifica e gli alcali bollenti lo scompongono.

Questo nuovo composto è come apparisce dall'equazione seguente:  
una

« *Tetroluretana* »

chiamando « Tetrolo » il residuo «  $C_4H_4$  ».

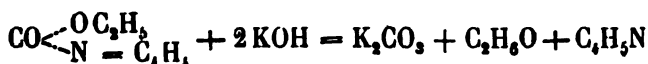
Ciò è dimostrato dall'analisi seguente, e dal suo comportamento verso la potassa o la barite bollenti.

gr. 0,2533 di materia dettero gr. 0,5594 di  $CO_2$  e gr. 0,1518 di  $OH_2$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_9NO_2$
C	60,23	60,48
H	6,65	6,47

Bollendo la sostanza descritta con una soluzione di potassa o di barite, si ottiene alcool etilico, carbonato potassico o baritico e pirrolo:



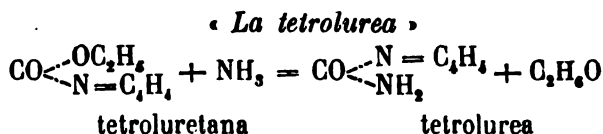
Questa reazione serve a distinguere la tetroluretana dal suo isomero, l'etere etilico dell'acido carbopirrolico.

Oltre alla tetroluretana non si formano altri composti per l'azione dell'etere cloro-carbonico sul composto potassico del pirrolo. La parte dell'olio che distilla sotto ai 180° è piccolissima e soltanto intorno ai 140° si è potuto raccogliere una piccola quantità d'un liquido che si è visto essere dell'etere carbonico che era contenuto nel clorocarbonato etilico da noi impiegato.

Da 25 gr. di composto pirrolpotassico abbiamo ottenuto 6 gr. di tetroluretana purissima.

## 2. AZIONE DELL'AMMONIACA SULLA TETROLURETANA.

La costituzione della tetroluretana viene pure confermata dal suo comportamento verso l'ammoniaca. Si ottiene come era da prevedersi



Difatti, riscaldando la tetroluretana in tubi chiusi con ammoniaca per 4 ore a 110° avviene la reazione indicata dall'equazione.

L'olio si scioglie completamente nell'ammoniaca e svaporando il liquido contenuto nei tubi a b. m. si ottengono dei cristalli incolori della tetrolurea. Per purificare il nuovo composto, si scioglie in acqua bollente nella quale è facilmente solubile, e per raffreddamento si ottengono delle pagliette incolori fondenti a 167°-168°. Si possono facilmente ottenere dei cristalli più grossi svaporando lentamente una soluzione alcoolica. La tetrolurea è volatile e sublimabile. — Essa è isomera alla carbopirrolamide che fonde a 172°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

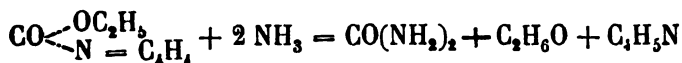
I. gr. 0,2215 di sostanza dettero gr.0,4397 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1102 di OH<sub>2</sub>

II. gr. 0,1444 di materia svolsero 31 cc. d'azoto misurati a 12° e 763,75 mm.

In 100 parti:

	trovato		
	I	II	calcolato per C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O
C	54,14	—	54,54
H	5,52	—	5,45
N	—	25,59	25,45

Riscaldando la tetroluretana con ammoniaca in tubi chiusi fino a 130° non si ottiene più la tetrolurea ma bensì urea, pirrolo ed alcool.



### 3. AZIONE DEL BROMURO ALLILICO SUL COMPOSTO POTASSICO DEL PIRROLO.

Nel nostro intendimento di dare un quadro possibilmente completo dei derivati del pirrolo, abbiamo voluto sperimentare l'azione dei radicali organici alogenati non saturi sul composto pirrolpotassico, ed a tal uopo abbiamo scelto il bromuro allilico.

Questa sostanza non agisce a temperatura ordinaria che molto lentamente sul composto potassico del pirrolo, ma basta riscaldare lievemente a b. m. perchè incominci una vivissima reazione accompagnata da forte sviluppo di calore, in modo che il nuovo corpo che si va formando viene subito distrutto.

Per evitare tutto ciò si fa agire la quantità teorica di bromuro d'allile sul composto pirrolpotassico diluendo il primo con un volume eguale di etere anidro. La reazione non avviene che a b. m. e si compie dopo due o tre ore di ebollizione.

Distillando l'etere e trattando il residuo con acqua si ottiene un olio, che viene scacciato col vapor acqueo e seccato con cloruro di calcio.

Non si può distillare il nuovo corpo a pressione ordinaria perchè si scompone quasi totalmente; esso distilla però senza alterarsi a pressione ridotta. A 48mm passa quasi totalmente a 105°.

Il nuovo corpo è realmente *l'allilpirrolo*, come lo dimostra la seguente analisi, nel quale naturalmente il gruppo allilico deve essere attaccato all'azoto:



gr. 0,3056 di materia dettero gr. 0,8784 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2427 di OH<sub>2</sub>.

	trovato	calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
C	78,38	78,50
H	8,73	8,41

L'allilpirrolo è un olio incolore o colorato lievemente in giallo, che si altera facilmente all'aria e diventa bruno resinificandosi parzialmente.

Esso ha un odore speciale che ricorda quelle dei derivati allilici.

Non ha proprietà alcaline distinte. È quasi insolubile nell'acqua, ma dà come il pirrolo un precipitato bianco colla soluzione acquosa di cloruro mercurico. Si scioglie nell'acido cloridrico con coloramento rosso, senza resinificazione, ma però diluendo la soluzione con acqua si ottiene un precipitato fioccoso simile al rosso di pirrolo. La soluzione nell'acido cloridrico dà col cloruro di platino un precipitato amorfo, giallo, che si annerisce dopo poco tempo.

#### 4. AZIONE DEL JODIO SUL COMPOSTO POTASSICO DEL PIRROLO.

Circa due anni or sono (1), l'uno di noi accennò che pel trattamento del composto pirrolpotassico col bromo sciolto nell'etere si ottiene un composto bromurato cristallizzato in aghi. Volendo ora riprendere queste ricerche non ci è stato possibile di procurarci quantità sufficienti di questa sostanza per la grande difficoltà di trovare un solvente per bromo che non abbia azione anche sul composto potassico del pirrolo (2). L'etere viene intaccato troppo fortemente dal bromo ed i prodotti che si formano agendo sul composto potassico del pirrolo lo resinificano.

Facendo agire i vapori di bromo a temperatura ordinaria direttamente sul composto potassico del pirrolo, si sviluppa acido bromidrico, ma non si ottiene che una massa verde nerastra quasi totalmente carbonizzata.

Ci siamo risolti perciò di studiare l'azione del jodio sul composto pirrolpotassico, potendo in questo caso impunemente impiegare l'etere come solvente dell'alogeno.

Le nostre esperienze ci hanno dato buoni risultati e noi crediamo che il nuovo composto ottenuto non sia privo d'interesse per la chimica del pirrolo.

Per preparare questa sostanza si opera nel seguente modo: si pone la combinazione del pirrolo col potassio ridotta in finissima polvere in una serie di palloni in porzioni di 10 gr. per uno (è vantaggioso di non prenderne di più), assieme a circa 100 cc. di etere anidro, e si aggiunge a poco a poco una soluzione di jodio nell'etere. La soluzione si scolora subito in principio, verso la fine dell'operazione bisogna aspettare qualche minuto acciocchè avvenga la scolorazione. È da notarsi che bisogna evitare di aggiungere un

(1) Monatshefte für Chemie, Vienna, I, 629.

(2) Anche il solfuro di carbonio agisce sul composto pirrolpotassico; è nostra intenzione di studiarne l'azione.



forte eccesso di jodio, anche potendolo correggere con nuove quantità di composto pirrolpotassico; questa precauzione ha una grande influenza sulla purezza del prodotto, perchè l'eccesso di jodio resinifica subito il pirrolo che si ripristina nella reazione.

Si continua ad aggiungere jodio fino che il colore della soluzione anche aspettando circa 10 minuti indica la presenza di un piccolo eccesso del medesimo. Ad operazione terminata tutto il composto potassico del pirrolo si è trasformato in joduro di potassio e la soluzione eterea, che contiene il nuovo corpo, ha un colore giallo bruno che è però ben distinto da quello della soluzione eterea del jodio, in modo che è abbastanza facile di trovare il punto che segna la fine dell'operazione.

Non è necessario nè vantaggioso di filtrare la soluzione eterea dal joduro potassico, si distilla l'etere a b. m. e si tratta il residuo che è formato di joduro potassico, pirrolo e della nuova sostanza, con alcool bollente e carbone animale. Il liquido filtrato è giallo bruno e viene versato in molt'acqua. Si ottiene un precipitato giallognolo o bruno, fioccoso col quale si ripete questo trattamento fino che perde la tintura giallastra e diventa quasi bianco. Sciogliendolo nell'alcool bollente, dopo averlo disseccato fra carta, si ottengono per raffreddamento piccoli prismetti, appiattiti, aggruppati, d'un colore giallo-bruno, che si fanno cristallizzare ripetutamente dall'alcool bollente per renderli perfettamente puri.

È da notarsi che questa sostanza è abbastanza stabile allo stato di massima purezza, non ostante che il prodotto greggio si scompone molto facilmente. Saporando la sua soluzione alcoolica a secchezza a b. m. esso si scompone violentemente emettendo vapori di jodio e trasformandosi in una massa carbonosa. Ciò segue pure talvolta seccando il composto greggio nel vuoto sull'acido solforico.

Il nuovo corpo ha la formola



come si rileva dalle seguenti analisi:

I. gr. 0,4269 di materia dettero gr.0,1290 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,0100 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,8211 di materia dettero gr. 0,2500 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,0167 di  $\text{OH}_2$ .

III. gr. 0,1680 di sostanza dettero gr. 0,2761 di AgI.

IV. gr. 0,2280 di sostanza diedero gr. 0,3752 di AgI.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per $C_4I_4HN$
	I	II	III	IV	
C	8,24	8,30	—	—	8,40
H	0,24	0,23	—	—	0,17
I	—	—	88,81	88,93	88,96

deve riguardarsi come un

« *Tetrajodopirrolo.* »

che si formerebbe dal composto potassico del pirrolo secondo la seguente equazione:



La quantità di jodio impiegata corrisponde sufficientemente a quella richiesta dall'equazione. In quanto al rendimento, da gr. 100 di composto pirrolopotassico si ottennero gr. 35 di jodopirrolo quasi puro.

L'azione del jodio sul composto pirrolopotassico è simile, come si vede, a quella del jodio in presenza di acido jodico, ed in questo caso una parte del composto potassico fa le veci dell'acido jodico, cioè di distruggere l'acido jodidrico mettendo il pirrolo in libertà.

Il Tetrajodopirrolo ha anche dopo numerosissime cristallizzazioni un colore giallo bruno e si ottiene dall'alcool in forma di bellissimi prismi splendenti, appiattiti, aggruppati, lunghi parecchi millimetri. Esso è quasi insolubile nell'alcool freddo, ma vi si scioglie facilmente a caldo, è pure molto solubile nell'etere e nell'acido acetico glaciale, ma è affatto insolubile nell'acqua e negli acidi. — Non si può determinare il suo punto di fusione perchè si scompone parzialmente prima di fondere verso i  $140^{\circ}$ - $150^{\circ}$ . Riscaldato bruscamente sulla lamina di platino fonde ma nel tempo stesso si scompone con una leggera deflagrazione, emettendo vapori di jodio e lasciando un'aureola di carbone. Esso è un pò volatile ed il suo vapore come pure la sua soluzione alcoolica bollente hanno un odore particolare.

Il jodopirrolo perfettamente puro può venire bollito con acqua senza scomposizione. Bollendolo con acido cloridrico s'annerisce, l'acido prende un coloramento giallo e poi verde, e si sviluppa jodio.

La sua soluzione alcoolica dà con quella del nitrato argenteo un precipitato bianco che s'annerisce istantaneamente; colla soluzione alcoolica di cloruro mercurico non si ottiene un precipitato ma solamente una colorazione verde.

Lasciando svaporare lentamente la soluzione alcoolica che depose

per raffreddamento i cristalli già descritti, si ottengono talvolta delle squamette o lamine quadrate pure d'un colore giallo bruno. Queste squamette hanno però lo stesso comportamento dei prismi già descritti e sono probabilmente la stessa sostanza. Ciò venne pure confermato dall'analisi:

I. gr. 0,3764 di materia dettero gr.0,1216 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,0133 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,0801 di sostanza diedero gr. 0,1305 di AgI.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $\text{C}_4\text{I}_4\text{HN}$
	I	II	
C	8,81	—	8,40
H	0,39	—	0,17
I	—	88,05	88,96

Per dimostrare la presenza di un atomo d'idrogeno nel tetrajodopirrolo non basta naturalmente solo l'analisi, perchè la quantità di acqua che si forma nella combustione entra già nei limiti degli errori.

Noi abbiamo da prima tentato di ottenere un composto acetilico del tetrajodopirrolo, ma bollendo quest'ultimo con anidride acetica ed acetato sodico, o solo con anidride acetica, si sviluppa jodio e si forma probabilmente l'acetilcomposto d'un monojodopirrolo, come lo accenna l'analisi seguente.

gr. 0,2300 di sostanza dettero gr. 0,1756 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0390 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{IH}_3\text{N.C}_2\text{H}_3\text{O}$
C	29,52	30,64
H	1,88	2,55

Facendo agire il potassio od il sodio metallico sul tetrajodopirrolo in soluzione di toluene, non si ottiene un composto col metallo perchè questi distruggono il jodopirrolo.

Si può però ottenere facilmente un composto potassico o sodico del tetrajodopirrolo, sciogliendo quest'ultimo in alcoolato potassico o sodico oppure in potassa o soda alcoolica. — Il tetrajodopirrolo che è insolubile nella potassa acquosa si scioglie facilmente a freddo in potassa alcoolica, e da questa soluzione l'acqua non precipita più il jodopirrolo, come lo fa dalla soluzione alcoolica ordinaria.

Svaporando l'alcool, si ottiene un residuo bianco e cristallino che si scioglie completamente nell'acqua. Trattando questa soluzione

con un acido, oppure facendovi passare una corrente di anidride carbonica si riottiene il tetrajodopirrolo inalterato come lo dimostra la seguente analisi. Anzi questa reazione può servire come modo di purificazione del jodopirrolo.

gr. 0,4940 di materia dettero gr. 0,1546 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0264 di  $\text{OH}_2$ .

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{HI}_4\text{N}$
C	8,53	8,40
H	0,59	0,17

Il composto che si ottiene per azione del jodio sulla combinazione potassica del pirrolo è dunque molto probabilmente un tetrajodopirrolo della formola:



ed il jodio entrando nel nucleo del pirrolo dà all'idrogeno del residuo imidico proprietà debolmente acide. Il tetrajodopirrolo ha perduto completamente le proprietà leggermente alcaline del pirrolo, acquistando invece un carattere simile a quello dei fenoli.

Noi continueremo lo studio di questo corpo facendovi agire l'anidride nitrosa.

Roma. Istituto Chimico.

**Sull'elettrolisi delle soluzioni di acido fluoridrico  
e di antimoniato potassico, con elettrodi  
di carbone ;**

**di A. BARTOLI e G. PAPASOGLI.**

Avendo proseguito (1) i nostri studii sulla elettrolisi con elettrodi di carbone di diverse specie sulla maggior parte delle soluzioni acide, alcaline, saline, ecc. ecc. abbiamo trovato degni di particolar menzione i risultati ottenuti nella elettrolisi dell'acido fluoridrico e dell'antimoniato potassico, e perciò li pubblichiamo separatamente, in questa breve nota.

**I. Elettrolisi delle soluzioni di acido fluoridrico.**

Il carbone di legna o di storta purificato al cloro, impiegati

(1) Vedi i nostri precedenti lavori sulla elettrolisi. Nuovo Cimento anni 1880, 1881, 1882 e Gazz. chim., anni 1881, 1882.

come elettrodo positivo nelle soluzioni concentrate di acido fluoridrico si disgrega in parte, ma non in grande quantità; più che altro si rigonfia un poco nella parte immersa (sotto l'azione della corrente) e diviene così fragile che dopo un certo tempo si spezza sotto il proprio peso in frammenti assai grossi, mentre lo stesso carbone impiegato come elettrodo negativo non si altera affatto. Durante il passaggio della corrente (fornita da una pila di 2 o 4 elementi Bunsen) si ha vivo svolgimento d'idrogeno dall'elettrodo negativo, e debole ma pur visibile svolgimento gassoso anche dall'elettrodo positivo.

I cambiamenti che presenta il carbone di storta o di legna impiegato come elettrodo positivo nelle soluzioni di acido fluoridrico diversificano molto da quelli che si osservano impiegando qualunque altro elettrolite.

Il carbone che avea per qualche tempo (varie ore) servito da elettrodo positivo nelle soluzioni di acido fluoridrico fumante venne prima ripetutamente lavato con acqua finché questa non fosse più acida, poscia seccato a bagno maria (a  $100^{\circ}$ ) e ridotto in polvere impalpabile la quale fu a lungo bollita con acido cloridrico varie volte e poscia con acqua finché le acque di lavacro non dessero più indizio di acidità: la polvere nera così ottenuta ha i seguenti caratteri:

1. Si scioglie in parte nell'acido solforico concentrato al quale comunica colorazione rosso scura.

2. È attaccata a caldo dall'ipoclorito sodico con formazione di fluoruro sodico, di acido mellico, e dei suoi soliti derivati.

3. Essa contiene oltre il carbonio, l'idrogeno e l'ossigeno anche il fluoro in copia ragguardevole. Infatti un grammo di sostanza bruciata intieramente nel nitro fuso insieme con carbonato sodico, dà fluoruro in copia, che si dosò allo stato di fluoruro baritico.

La presenza del fluoro non può attribuirsi all'azione dell'elettrolite sulla parte minerale del carbone, perchè il carbone da noi impiegato era stato lungamente sottoposto all'azione del cloro ad elevata temperatura, ecc. ecc. e non dava cenere, e perchè il fluoro si conteneva nella proporzione di circa il 3 per cento del peso della parte disgregata.

Impiegando per elettrodo positivo la grafite nell'acido fluoridrico (soluzione concentrata) questa si rigonfia considerevolmente nella parte immersa, prendendo la consistenza di una pappa, e si disgrega dopo brevissimo tempo. Con una pila di soli due elementi Bunsen si possono disgregare centinaia di grammi di buona grafite di Ceylan, in cinque o sei ore.

Il disfacimento della grafite è qui più rapido che con qualunque altro elettrolite da noi studiato.

La parte disgregata dall'elettrodo si lava ripetutamente con acqua, fino ad esaurimento di acidità: si bolle poscia per dei giorni nell'acido cloridrico, si lava di nuovo e poi si secca a 100°. Si ottiene così una polvere nera, che rigonfia fortissimamente quando è riscaldata; che è insolubile in tutti i solventi, e che contiene carbone, ossigeno, idrogeno e fluoro.

La presenza del fluoro si dimostra bruciando le sostanze nel nitro fuso insieme a carbonato sodico: esso si trova in quantità assai forti per dovere escludere il dubbio che dipendesse dall'azione dell'acido sulla parte minerale della grafite.

Infatti la grafite da noi purificata non dava che quantità piccolissime di cenere.

È probabile pertanto che i composti ottenuti dalla elettrolisi dell'acido fluoridrico (1) con elettrodi di carbone di storta o di grafite siano prodotti derivati rispettivamente dal Mellogeno e dell'acido grafítico. La formazione di tali composti ossigenati, analoghi al mellogeno e all'acido grafítico nonchè il modo di comportarsi delle soluzioni concentrate di acido fluoridrico, differente da quello delle soluzioni del cloridrico, bromidrico, iodidrico si spiega bene osservando che l'elettrolisi, delle soluzioni acquose di acido fluoridrico con elettrodi di platino svolge (come è noto) ozono. Si capisce quindi che questo ossigeno libero possa entrare in combinazione col carbonio dell'elettrodo positivo. Questi studii saranno da noi continuati.

## II. *Elettrolisi delle soluzioni di antimoniato potassico*

L'antimoniato potassico si otteneva, scaldando l'antimoniato acido potassico in grande eccesso, con una soluzione di idrato po-

(1) È giusto osservare che il sig. Gore (Philosophical, 5 serie V. 37, p. 470, anno 1869) in un suo rimarchevole lavoro *sull'acido idrofluorico anidro*, aveva osservato che il carbon di storta, il carbon di legno di vite impiegato come elettrodo positivo nell'acido fluoridrico anidro si disgrega rapidamente. Egli però non ha sperimentato nè su carbone di storta o di legno purificato al cloro, e nemmeno su la grafite, coll'acido fluoridrico acquoso; e niun cenno fa dei prodotti della disgregazione, nè dice se contengono sì o no il fluoro. Compara anche Watt's Dictionary of Chemistry, vol. VI, p. 617.

tassico: si filtrava ed il filtrato si sottoponeva alla elettrolisi, impiegandone vari litri.

La pila impiegata era composta di circa 8 elementi Bunsen rinnovati ogni tre giorni: la corrente passò per un mese circa.

Impiegando del carbone di legna o di storta come elettrodo positivo si ottenne debolissimo svolgimento gazzoso dal polo positivo, mentre da quello negativo lo svolgimento gazzoso era vivissimo. Il carbone elettrodo positivo si consumò fortemente, mentre l'elettrolite si colorava intensamente in nero (nero caldo) ed al fondo del voltmetro si depositava un sedimento nero  $\Omega$ , solubile in gran parte nell'acqua.

Fu filtrato il liquido primitivo ed al filtrato si aggiunsero le acque di lavacro del sedimento  $\Omega$  che erano fortemente colorate in nero: si concentrò il liquido a bagno maria e poscia si aggiunse acido cloridrico in eccesso il quale produsse un'abbondante precipitato B che lavato ripetutamente e bollito per molti giorni con acqua cloridrica e poscia raccolto di nuovo su filtro e lavato sinchè le acque di lavacro non contengono più tracce di sali di antimonio, gode delle seguenti proprietà:

1. Seccato a  $100^\circ$  contiene carbonio, idrogeno, ossigeno ed antimonio.

2. È solubile nell'acqua e negli idrati alcalini, che colora intensamente in nero, e da queste soluzioni precipita completamente coll'aggiunta di un acido minerale.

3. Si discioglie con sviluppo di calore nelle soluzioni di ipoclorito potassico formando acido mellico ed altri acidi benzocarbonici ed antimoniatati (1).

Questa sostanza analoga al mellogeno pel modo di formazione e per le sue proprietà è stata da noi chiamata *Stibiomellogeno*; la sua composizione verrà data in un prossimo lavoro.

Impiegando la grafite come elettrodo positivo, nelle soluzioni di antimoniatato potassico, si ottiene vivo svolgimento gazzoso dal polo negativo mentre lo svolgimento è debolissimo dal polo positivo. A fine di esperienza la grafite si è fortemente disgregata; si ha un abbondante deposito nero  $\Omega$  al fondo dal voltmetro, a cui sovrasta

(1) Il liquido che coll'acido cloridrico dette il precipitato B, contiene solo piccolissime quantità di acido mellico e di altri acidi benzocarbonici.

un liquido quasi incolore, che contiene solo piccole quantità di acidi benzocarbonici cioè mellico e suoi derivati (1).

Il deposito  $\Omega$  si lava ripetutamente e si bolle per vari giorni in acido cloridrico, si raccoglie su filtro e si lava di nuovo con acqua cloridrica finchè le acque di lavacro non contengono più traccia alcuna di antimonio.

L'analisi e le proprietà del deposito  $\Omega$  dimostrano che esso è formato da una mescolanza di grafite e di un nuovo composto contenente carbonio, idrogeno, ossigeno ed antimonio. Il modo di formazione e le proprietà ci hanno indotto a denominarlo *ossido stibiografítico*.

Non disperiamo potere in seguito assegnare la composizione di questo composto, quantunque la sua preparazione allo stato di purezza presenti difficoltà.

Riassumeremo qui come conclusione che nella elettrolisi degli acidi e dei sali dell'azotico, fosforico, arsenico, antimonico, quelli del primo e del terzo danno mellogeno esente da azoto e da arsenico con gli elettrodi di carbone di storta o di legna e di acido grafítico (esente da azoto e da arsenico) con elettrodi di carbone di grafite, mentre, quelli del 2° e del 4° danno rispettivamente fosfomellogeno e stibiomellogeno con gli elettrodi di carbone di storta e di legna; e acido fosfografítico e stibiografítico con gli elettrodi di carbonio di grafite (2).

Ritorniamo in seguito sulle proprietà e la composizione dei nuovi composti da noi ottenuti.

Dal gabinetto di fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze, 1882.

(1) La formazione di una piccola quantità di questi acidi si spiega per l'alcalinità dell'elettrolite. Vedi la nostra memoria sull'elettrolisi della grafite nella soluzione alcalina.

(2) La soluzione acquosa di mellogeno precipita in fiocchi neri con l'aggiunta di antimoniato potassico. Il precipitato lavato a lungo con acqua cloridrica calda non contiene più traccia alcuna di antimonio. Parimente la soluzione acquosa di mellogeno precipita coll'addizione di acido fosforico; il precipitato lavato con acqua cloridrica non contiene più traccia di fosforo. Parimente l'ossidografítico scaldato con soluzione di antimoniato potassico od acido fosforico e poscia bollito con acqua cloridrica, non contiene più affatto traccia di antimonio o di fosforo.



**Sulla costituzione degli elettroliti;**

**del prof. ADOLFO BARTOLI.**

**I.**

È noto da molto tempo che per la legge di Faraday e per la teoria meccanica del calore, non si potrebbe con elettrodi inattaccabili decomporre l'acqua con una pila di forza elettromotrice inferiore ad 1,43 Daniell, circa. È pur noto da lungo tempo che si ottiene deviazione al galvanometro e polarizzazione degli elettrodi impiegando un solo elemento Daniell od una forza elettromotrice assai più piccola con un voltmetro ad acqua con elettrodi di platino o di oro chimicamente puri, inserito nello stesso circuito. In tal caso la deviazione del galvanometro prova il passaggio di una corrente: questa corrente scompone o no l'elettrolite?

Le mie esperienze (1) che datano da varii anni hanno provato incontrastabilmente che si ha decomposizione dell' elettrolite, quantunque sia teoricamente insufficiente la forza elettromotrice impiegata.

Ricorderò qui brevemente una delle mie esperienze: facevan parte dello stesso circuito un voltmetro ad acqua soprariscaldata con due sottili fili di platino per elettrodi ed una serie di voltmetri a nitrato d'argento, a solfato di rame, a ioduro di potassio ec. (tutti con elettrodi di platino) ed un elemento Daniell od anche un elemento assai più debole, dopo chiuso il circuito si osservava viva

(1) *A. Bartoli*, Apparecchio per lo studio della polarizzazione galvanica, Nuovo Cimento 3<sup>a</sup> serie, T. I, p. 133. Pisa 1877 — Su la decomposizione dell' acqua con una forza elettromotrice inferiore alla Daniell, Rivista scient. ind. Maggio 1878 — Su le polarità galvaniche sulla decomposizione dell' acqua ecc. N. Cimento, 3<sup>a</sup> serie T. V. p. 203; Pisa 1879 — Una nuova esperienza sull' elettrolisi con deboli elettromotori, Nuovo Cimento 3<sup>a</sup> serie, T. V, 1879 — Le leggi delle polarità galvaniche, Atti della R. Accademia dei Lincei, T. VIII, p. 79, anno 1880 — Sulle polarità galvaniche ecc. Nuovo Cimento 3<sup>a</sup> serie T. X, p. 216 — Vedi anche l'elettrocista e la Natura, anni 1877 a 1881 — Beiblätter, Bd I s. 423; Bd II s. 556, s. 612; Bd III, s. 516; Bd IV, s. 140, s. 794 e Naturforscher dove pure son comparsi i sunti di quei lavori.

ebullizione dai due fili oppur da uno dei fili di platino, e negli altri voltametri si poteva riconoscere con mezzi squisitamente sensibili la decomposizione avvenuta. In un'altra serie di esperienze, impiegando una forza elettromotrice inferiore a quella che può teoricamente decomporre l'acqua, potei verificare la legge di Faraday, comparando il numero ed il diametro delle bollicine d'idrogeno che si svolgevano dall'elettrodo negativo del voltmetro ad acqua, con la qualità d'argento nello stesso tempo depositata su di un filino elettrodo negativo di un voltmetro a nitrato d'argento, inserito nello stesso circuito. Per brevità tralascio di accennare le molte altre esperienze da me eseguite a tal proposito; tanto più che le conseguenze ne sono state, io credo, accettate da tutti.

Come dunque spiegare questa contraddizione fra la teoria e l'esperienza? E si osservi inoltre, che l'elettrolisi con troppo deboli elettromotori non è limitata ai primi istanti dopo la chiusura del circuito: essa dura indefinitamente come ho potuto provare con mezzi squisitamente sensibili, per quanto essa decresca rapidamente dapprincipio, tendendo dipoi a diventare costante. In altri termini anche più deboli elettromotori possono indefinitamente mantenere una corrente, che col tempo tende a divenire costante; corrente che io chiamerò nel corso del presente lavoro, *corrente residua*. Varii ed importanti lavori sono stati fatti allo scopo di spiegare tale discordanza fra la teoria e l'esperienza: io accennerò fra breve ai due principali, e poscia formulerò la mia nuova ipotesi la quale spiega assai bene l'elettrolisi coi deboli elettromotori non solo, ma anche tutti i fatti riguardanti la corrente residua ed inoltre è assai bene in armonia con le vedute della moderna fisica, sulla costituzione dei corpi.

Intanto esporrò i fatti che sono alla mia ipotesi di valido appoggio; e che mi hanno condotto a formularla (1).

## II.

Fin dalle prime mie ricerche sulla decomposizione dell'acqua (Nuovo Cimento, Maggio 1879) io aveva trovato che « la corrente della pila che traversa il voltmetro dopo lunghissimo tempo (corrente residua) è tanto più piccola per quanto più debole è la forza elettromotrice della pila, e per quanto più piccola è la superficie dei

(1) *Bartoli*, Su la corrente residua data dai deboli elettromotori, Nuovo Cimento, 3<sup>a</sup> serie, T. XI, maggio 1882.

due elettrodi (di oro o di platino) supposti uguali : cresce invece rapidamente col crescere della temperatura del voltmetro . Ulteriori ricerche eseguite su voltmetri con elettrodi di oro e di platino ; con acqua stillata o con acqua leggermente acidulata o con acido solforico purissimo per elettrolite, mi hanno condotto ai seguenti risultati:

1. Contando i tempi dall'istante della chiusura del circuito, la corrente residua diminuisce in principio tanto più rapidamente per quanto più piccola è la resistenza totale del circuito: se questa è la più piccola possibile, la corrente residua rimane dopo non molte ore sensibilmente costante. Così con una forza elettromotrice uguale alla Daniel e con una resistenza totale di 20 Siemens circa, la corrente residua era intensa come 530 dopo un primo, come 200 dopo 15 minuti; come 151 dopo un'ora; come 110 dopo 5 ore; come 92 dopo 10 ore; come 91 dopo 15 ore, come 90 dopo 48 ore ecc.

2. Dopo che la corrente residua , per lunga chiusura del circuito è divenuta costante, si può introdurre nel circuito una resistenza reostatica grande quanto si vuole senza che l'intensità della corrente residua varii: bisogna però che la resistenza introdotta non superi quella che è costituita nello stesso circuito al voltmetro da una corrente stabile di intensità uguale alla precedente: si può enumerare brevemente questo risultato dicendo che la corrente residua è indipendente (*caeteris paribus*) dalla resistenza totale del circuito.

3. Impiegando elettrodi dello stesso metallo (oro o platino) lo stesso elettrolite nel voltmetro, la stessa pila, ecc. ecc. la intensità della corrente residua dopo che è divenuta costante, è sensibilmente proporzionale alla superficie degli elettrodi.

4. L'intensità della corrente residua (*caeteris paribus*) cresce rapidamente col crescere della forza elettromotrice della pila. Per l'acqua leggermente acidulata con acido solforico , alla temperatura ordinaria, si può ritenere in via approssimativa che l'intensità della corrente residua , sia proporzionale alla quarta potenza della forza elettromotrice della pila: dimodochè detta  $I$  l'intensità ed  $E$  la forza elettromotrice ed indicando con  $a$  una costante si ha

$$I = aE^4$$

5. L'intensità della corrente residua , tutte le altre condizioni rimanendo immutate, cresce rapidamente col crescere della temperatura dello elettrolite : per l'acqua un aumento di temperatura di  $+ 90^\circ$  può esser sufficiente a renderla trenta volte maggiore.

6. L'aggiunta di una piccola quantità ( $\frac{1}{2}$ , per 100) di un os-

sidante energico come l'acido azotico, ecc. all'elettrolite non accresce sensibilmente l'intensità della corrente residua.

### III.

• Accennerò qui brevemente a due delle ipotesi fatte per ispiegare il passaggio della corrente con troppo deboli elettromotori (1). L'Helmholtz ammette che anche nei voltametri ad acqua dove lungamente si è praticato il miglior vuoto con pompe a mercurio, rimangano nel liquido e negli elettrodi, dei gas sciolti, aderenti, od assorbiti per occlusione, ed in quantità sufficiente per potere dar luogo al passaggio della corrente; in principio: questa poi si manterrebbe con una certa intensità a causa della *convezione elettrolitica* a causa cioè del gasse che la corrente, una volta passata ha depositato sull'altro elettrodo, gaz che divenuto libero può diffondersi nel liquido, o nei moti di questo venir trasportato all' altro elettrodo (2).

Il Clausius osserva giustamente (3) che se le *molecole parziali* di un elettrolite fosser combinate in un modo stabile in *molecole totali* non si dovrebbe aver corrente finchè la forza elettromotrice è inferiore ad un certo valore; ma quando essa ha raggiunto questo valore, la corrente dovrebbe prodursi tutto ad un tratto ed intensa: ma questa conclusione è affatto in contradizione coll'esperienza: perciò egli ammette il liquido costituito da molecole totali e da un piccolo numero di molecole parziali ovvero intieramente dissociate, le quali renderebbero possibile il passaggio delle correnti coi più deboli elettromotori.

Vedremo fra poco come queste due ipotesi non sono sufficienti a spiegare i fatti della corrente residua precedentemente esposti.

Darò ora la mia nuova ipotesi dalla quale quei fatti discendono come naturale conseguenza

(1) Non posso qui che dare un cenno delle ipotesi di Helmholtz, e di Clausius: un sunto dei lavori di questi due illustri fisici si trova nella mia memoria « Su la corrente residua ec. ec. Nuovo Cimento, 3<sup>a</sup> s. T. XI maggio 1882.

(2) H. Helmholtz, Ueber galvanische Palarisation in gasfreien Flüssigkeiten, Pogg. Ann. 1873 T. CL p. 483.

(3) Clausius, Pogg. Ann. T. CI, pag. 338.

## IV.

*Ipotesi sulla costituzione degli elettroliti*

In questa ipotesi io ammetto che un liquido elettrolite la cui molecola teoricamente richiederebbe per decomorsi una quantità di calore  $Q$ , e perciò una forza elettromotrice  $\alpha Q$  Daniell (2), contiene un certo numero di molecole le quali richiedono per decomorsi una quantità di calore inferiore a  $Q$ , variabile per le varie molecole da  $Q$  fino allo zero, e quindi anche una forza elettromotrice variabile da  $\alpha Q$  fino a zero: il numero relativo di queste molecole che chiamerò *parzialmente dissociate* cresce rapidamente col crescere della temperatura e ad una data temperatura e ad un dato istante dipende in parte dalla storia precedente del liquido.

Se si ammette questa ipotesi, allora chiamato  $N$  il numero di molecole contenute nell'unità di massa del liquido, questo numero si comporrà a un dato istante di  $nq_1$  molecole che per esser decomposte richiedono una quantità di calore compresa fra  $Q$  e  $(Q-s)$ , [essendo  $s$  una quantità costante tale che  $Q=ps$ , dove  $p$  è un numero intero] di  $nq_2$  molecole che per esser decomposte richiedono una quantità di calore compresa fra  $(Q-s)$  e  $(Q-2s)$ ; di  $nq_3$  molecole che ne richiedono una quantità compresa fra  $(Q-2s)$  e  $(Q-3s)$ ; infine di  $nq_p$  molecole che richiedono una quantità di calore compresa fra  $Q-(p-1)s$  e zero, e sarà

$$N = nq_1 + nq_2 + nq_3 + \dots + nq_p$$

e se indichiamo con  $\varphi(q)$  una quantità che moltiplicata per l'elemento  $\delta q$  dà il numero delle molecole che per esser decomposte abbisognano di una quantità di calore compresa fra  $q$  e  $(q + \delta q)$  sarà anche

$$N = \int_0^Q \varphi(q) dq$$

Se due elettrodi di superficie uguale, piani e paralleli sono immersi nel liquido, verrà in contatto con gli elettrodi nell'unità di tempo un numero di molecole  $M = mq_1 + mq_2 + mq_3 + \dots + mq_p$  ovvero indicata con  $f(q)$  una quantità che moltiplicata per l'elemento  $\delta q$  dà il numero di molecole parzialmente dissociate, la cui decom-

(2) Essendo  $\alpha$  una costante.

posizione richiede una quantità di calore compresa fra  $q$  e  $(q + \delta q)$ , le quali nell'unità di tempo vengono in contatto con gli elettrodi, sarà

$$M = \int_0^Q f(q) dq$$

È chiaro allora che (*caeteris paribus*) l'intensità  $I$  della corrente residua con una pila di forza elettromotrice  $E$  sufficiente a decomporre le molecole che per decomorsi abbisognano di una quantità di calore  $K$  sarà

$$I = a \int_0^K f(q) dq$$

Se si ammette che  $f(q)$  non sia variata col mettere gli elettrodi in comunicazione con la pila, nè con la polarizzazione di questi ec. (1) è facile prevedere che

1° « L'intensità  $I$  non variare col tempo.

2° « Non dipendere dalla resistenza reostatica, purchè questa non sorpassi un dato valore che è quello ec. ».

3° « Sarà sensibilmente proporzionale alla superficie degli elettrodi ».

4° « Crescerà col crescere della forza elettromotrice  $E$  e col crescere della temperatura dello elettrolite.

Come appunto ho trovato per la corrente residua.

Le quantità  $mq_1, mq_2, mq_3$ , ecc. ed anche  $f(q)$  che si suppone una funzione di  $q$  finita continua sempre positiva, che si annulla per  $q = 0$  devono crescere rapidamente col crescere di  $Q$ . Ora l'esperienza avendomi dimostrato che  $I = A q^n$  dove  $n$  è un esponente che in molti casi è circa 4, ed  $A$  è una costante; dovrà aversi, approssimativamente  $f(q) = c q^3$ , essendo  $c$  un'altra costante.

Segue dunque che ammessa la mia ipotesi il numero relativo delle molecole parzialmente dissociate che nell'unità di tempo vengono in contatto coi due elettrodi, richiedono per esser decomposte una quantità di calore compresa fra  $q$  e  $(q - s)$  (dove  $s$  è una quantità piccolissima che non varia col variare di  $q$ ) sarebbe in

(1) Ciò significa in altri termini che in questa ipotesi, nella spiegazione della corrente residua la legge di Ohm non sarebbe valevole per la corrente residua: questa corrente sarebbe la misura del numero di molecole decomponibili dall'elettromotore le quali nella unità di tempo vengono in contatto con gli elettrodi.

ragione inversa della quantità di calore  $q$  elevata ad una potenza assai elevata, e in qualche caso vicina alla terza: per cui mentre sarebbero pochissime quelle intieramente dissociate, sarebbe invece assai grande il numero di quelle che lo sono parzialmente e tanto maggiore per quanto  $q$  è più vicino a  $Q$ .

Questa mia ipotesi spiegherebbe dunque assai bene i fatti trovati con l'esperienza; mentre con quella di Helmholtz si troverebbe assai difficile render ragione del perchè la corrente residua dipenda dalla forza elettromotrice della pila.

Così pure nell'ipotesi di Clausius, tale quale egli l'ha enunciata, le molecole parziali che nell'unità di tempo vengono in contatto coi due elettrodi, rendono possibile ugualmente bene il passaggio della corrente qualunque sia la forza elettromotrice, il che è contrario all'esperienza.

Se l'ipotesi da me enunciata è vera, ne seguono delle importanti conseguenze. Non sarà più tanto facile prevedere in tutti i casi, fondandosi sui dati calorimetrici, la possibilità o no di talune reazioni, come fa il Berthelot, (1) il quale suppone implicitamente, che la decomposizione di ciascheduna molecola di un composto richieda la stessa quantità di calore: le altre molecole (che chiama parzialmente dissociate) le quali richiedono quantità di calore mano in mano più piccole e di cui il numero decresce rapidissimamente col crescere della loro parziale dissociazione, potranno esser causa di altre reazioni secondarie fin qui non prevedute nè considerate nella termochimica (2).

Segue anche che la costituzione di un elettrolite dipenderebbe molto dalla sua temperatura e ad una data temperatura dipenderebbe dalla sua storia precedente, dal modo cioè con cui è stato ottenuto e condotto allo stato in cui si trova. Se tale ipotesi è vera, è probabile che oltre l'elettrolizzabilità, alcune altre proprietà fisiche, debbano risentire un poco della storia precedente del liquido e potrebbe forse sperarsi di dimostrare ciò in qualche caso con mezzo squisitamente sensibile. Non per certo il peso specifico, nè la dilatabilità pel calore, ecc. ma forse il calorico specifico o meglio il coefficiente di variazione del calorico specifico è quello che potrà probabilmente svelarci questa dipendenza.

(1) Berthelot, *Mécanique chimique*, Paris 1879.

(2) Si eccettui un lavoro del sig. Chaperon sulla applicazione del principio di Carnot alle azioni elettrochimiche, *Comptes Rendus*, Aprile 1881.

Chiamata  $Q_t$  la quantità di calore occorrente a scaldare da 0 a  $t$  gradi l'unità di peso di un liquido e

$$Q_t = A t + B t^2 + C t^3 + E t^4 + T \text{ ec.}$$

il calorico specifico vero  $C_t$  alla temperatura  $t$  è dato da

$$C_t = A + 2 B t + 3 C t^2 + 4 E t^3 + T \text{ ec.}$$

e il coefficiente di variabilità del calorico specifico da

$$\frac{dt^2}{d^2Q} = 2 B + 6 C t + 12 E t^2 + T \text{ ec.}$$

ed invero per questo coefficiente sperimentatori d'incontestabile valentia (1) hanno trovato valori diversissimi così per l'acqua come per la maggior parte dei liquidi. E per certo tale argomento merita che ci si rivolga attentamente lo studio degli sperimentatori (2).

Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze 1882.

(1) Compara Rammelsberg, Handbuch der Krystallographisch Physikalischen Chemie, I Abtheilung, Leipzig 1882 e Van t'Hoff, Ansichten ueber die organische Chemie, Braunschweig 1881, nonché i trattati del calore — Per l'acqua, oltre i lavori del Regnault, del Bosscha, del Pfundler e Platter dell'Hirn, del Jamin, dell'Henrichsen, del Baumgartner, del Wüllner, della signora Stamo, abbiamo degli interessanti studii fatti recentemente dal Dott. G. Gerosa. L'illustre professor G. Cantoni ha recentemente proposto (Atti della R. Accademia dei Lincei, Marzo 1882) di assumere il mercurio, invece dell'acqua, come corpo calorimetrico e come base della caloria. Per quanto poco possa valere la mia voce io mi associo qui pubblicamente, alla proposta dell'illustre professore di Pavia.

(2) Poco dopo avere scritta questa nota che comparve più estesamente e sotto forma diversa nel fascicolo di Maggio 1882 del Nuovo Cimento, ho letto nel Journal de Physique, fascicolo di Agosto 1882, una nota del Berthelot (Recherches sur l'absorption des gaz par le platine) Egli trova che la spugna di platino, il platino ridotto dall'acido formico e il nero di platino, assorbendo l'idrogeno sviluppano calore (da + 14 fino a + 17 calorie per 1 grammo d'idrogeno assorbito) e che anche l'ossigeno è assorbito ma in piccolissima quantità con un certo sviluppo di calore, e partendo da questi fatti cerca spiegare l'elettrolisi dell'acqua coi deboli elettromotori.

*A me non pare buona la spiegazione dell'illustre scienziato, per le seguenti ragioni:*

1° Perché l'elettrolisi con deboli elettromotori si osserva anche con elettrolidi che non svolgono affatto idrogeno, come soluzioni concentrate di nitrato d'argento, solfato di rame ec. o che non svolgano ossigeno come joduro di potassio, ec.

2° Perché si ottiene corrente e simultanea polarizzazione ed elettrolisi, anche con elettrodi di oro chimicamente puro.

3° Perché con gli elettrodi di oro e di platino si ottiene corrente ed insieme polarizzazione ed elettrolisi con le più deboli forze elettro-



**Sull'elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni  
di acido borico;**

**nota di A. BARTOLI e G. PAPASOGLI:**

**I.**

Avendo noi studiata l'elettrolisi di un grandissimo numero di soluzioni acide, saline, alcaline, alcooliche ec. con elettrodi di carbone, provammo anche quella di acido borico ed osservammo che essa si elettrolizzava assai bene. Bastavano sette od otto Bunsen a mantenere per lunghissimo tempo assai ben visibile elettrolisi in una soluzione satura (alla temperatura di  $+ 90$  centigradi) di acido borico puro nell'acqua stillata (1).

Questa osservazione ci condusse a studiare con maggiore attenzione la conducibilità delle soluzioni di acido borico, in quanto che il sig. Bourgoïn affermava (che non è molto tempo) che esse non conducono (*Ann. de Chimie et de Physique*, 4<sup>a</sup> s. T. XV pag. 56, anno 1868).

Fu preparato dell'acido borico purissimo e la sua soluzione fatta a caldo si fece dieci volte cristallizzare prima in alcool e poscia nell'acqua stillata, entro cassula di platino. Impiegammo questo acido per le soluzioni da studiarsi: la soluzione si faceva in un grande crogiolo di platino servendosi di elettrodi di platino. La resistenza fu misurata coi soliti metodi. La soluzione di acido borico satura a freddo conduce assai meglio dell'acqua stillata che servi a preparare la soluzione. La soluzione satura a  $+ 80^{\circ}$  centigradi conduce tanto meglio dell'acqua che si può avere indefinitamente

motrici; mentre con la spiegazione del Berthelot non si farebbe che abbassare il valore della forza elettromotrice (limite cioè della più piccola forza che può decomporre l'acqua); ma il valore di questa forza elettromotrice limite sarebbe ancora assai considerevole e ben superiore a zero, nella più parte dei casi.

Per tali ragioni mi sembra che sia da rigettarsi la spiegazione del Berthelot.

(1) Bartoli e Papasogli, *Sull'Elettrolisi dei composti binarii e di varii altri composti acidi e salini con elettrodi di carbone*; *Nuovo Cimento*, 3<sup>a</sup> Serie T. XI, Maggio 1882 e *Gazzetta chimica*, Anno 1882.

elettrolisi ben visibile con pochi elementi Bunsen. Dopo tali esperienze non si sa capire davvero come il Bourgoin negasse la conducibilità elettrolitica alla soluzione di acido borico. Vero è che Egli ammetteva ancora che l'acqua non è un elettrolite: ma le esperienze di uno di noi che datano dal 1878 hanno provato che si può decomporre l'acqua stillata anche con un solo elemento Daniell (1). Per quanto grande sia la resistenza dell'acqua pure è sempre possibile con sensibili reometri provare il passaggio della corrente dei più deboli elettromotori e la conseguente polarizzazione galvanica degli elettrodi. Esiste a questo riguardo una grande differenza fra l'acqua ed i liquidi veramente coibenti. Così il solfuro di carbonio, il benzolo ec. ec. non lasciano affatto passare la corrente, anche quando si adoperi una potentissima pila ed un reometro della più squisita sensibilità.

Così uno di noi impiegando una pila di quattrocento elementi zinco-carbone nell'acido cromico ed un galvanometro Du-Bois Reymond perfettamente astatico, costruito dal Ruhmkorff, e dotato di tale squisita sensibilità che innestativi ai due serrafili un filo di rame ed un altro di ottone e presi i capi dei due fili con le mani asciutte il galvanometro deviava di  $\pm 90$  gradi definitivi, non ha ottenuto la più piccola deviazione col benzolo, col solfuro di carbonio, ec. nei quali erano immersi per un centimetro due fili di platino grossi un millimetro e ben lontani dalle pareti (2) ec. niuna deviazione fu osservata con gli stessi liquidi scaldati fino alla ebollizione.

Si è insistito assai in questa nota sulla conducibilità elettrolitica dell'acqua e delle soluzioni di acido borico e sulle differenze fra questi ed i liquidi che sono veramente coibenti. Ma tale insistenza apparirà giustificata quando si osservi che in libri di Chimica autorevoli e recenti si trova affermato che l'acqua non è un elettrolite (3) mentre poche pagine dopo si trova nelle stesse opere spie-

(1) Bartoli, Sulla decomposizione dell'acqua con una pila di forza elettromotrice più piccola di quella dello elemento Daniell; Rivista scient. ind. Firenze 1878 e Nuovo Cimento, Anno 1879.

(2) L'uso di due lamine come elettrodi, avrebbe potuto indurre in errore venendo a costituire un condensatore di una certa capacità; onde il galvanometro avrebbe potuto accusare una corrente al caricarsi del condensatore.

(3) È singolare la ragione che il Bourgoin adduce per spiegare perché (secondo le di lui esperienze) l'acqua e l'acido borico non sarebbero elettrolizzati.

« Un remarquera, Egli dice, que l'eau et l'acide borique sont des corps analogues, car ils jouent, indifféremment le rôle d'acide et de base ». Ann. de Chimie et de Physique 4<sup>a</sup> S. T. XV, pag. 56.

gata l'elettrolisi delle soluzioni di ammoniaca in azoto ed idrogeno, col dire che in tal caso è l'acqua della soluzione che è elettrolizzata e l'azoto che si svolge dal polo positivo non è che un prodotto secondario della elettrolisi.

Dal Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze 2 Settembre 1882.

---

**Ricerche sulla elettrolisi con elettrodi di carbone delle soluzioni dei composti binarii e di vari altri composti acidi e salini.**

**di ADOLFO BARTOLI e GIUSEPPE PAPASOGGI.**

---

Nei lavori precedenti da noi pubblicati sull'elettrolisi ec. abbiamo studiate le soluzioni acquose degli idrati, carbonati e bicarbonati alcalini; degli acidi solforico, nitrico, cloridrico (questo diluito), ossalico, acetico, formico ec. e così pure dell'acqua pura, dell'alcool, della glicerina, del fenolo ec. (1).

Seguitando le nostre ricerche, abbiamo ora studiata l'elettrolisi con elettrodi di carbone, delle soluzioni dei composti binarii, e così pure quelle di un grandissimo numero di acidi e di sali minerali ed organici.

I carboni da noi adoperati in queste esperienze furono prima ridotti in sottili bacchette, poscia tenuti a lungo in contatto col l'acido nitrico; lavati a lungo con acqua, e poi con acido cloridrico bollente; da ultimo riscaldati per varii giorni a color rosso bianco entro canne di grès con una corrente di gas cloro secco. I risultati da noi ottenuti ci sembrano meritevoli di esser pubblicati ed interessano in ugual modo il chimico come il fisico.

Divideremo la presente memoria in tre parti: nella prima parleremo dell'elettrolisi delle soluzioni dei composti binarii; nella seconda dell'elettrolisi di moltissime soluzioni acide e saline, convenientemente scelte (ossidanti e riducenti): nella terza parte infine

(1) Vedi Nuovo Cimento anni 1879, 1880, 1881, 1882; Gazz. Ch. anni 1881, 1882. Un sunto dei precedenti lavori fu da noi pubblicato nei Comptes Rendus, 15 maggio 1882 e nella Bibliothèque Universelle de Genève, fascicolo di aprile 1882, pag. 409. Vedi anche Naturforscher, anni 1881, 1882, ec. ec.

aggiungeremo altre analisi e proprietà dei composti organici ottenuti così per via elettrica.

## PARTE PRIMA

### ELETTROLISI DEI COMPOSTI BINARI

I. *Elettrolisi delle soluzioni di acido cloridrico.* Con le soluzioni diluite di acido cloridrico, contenenti per esempio il 2 a 5 per cento di HCl, impiegando il carbone, sia di legna, o di storta, o sia di grafite, come elettrodo positivo, si ottiene debole sviluppo dal carbone positivo, mentre lo svolgimento d'idrogeno è vivissimo dall'elettrodo negativo, e il volume di questo gaz è corrispondente a quello che si svolge in un voltmetro normale inserito nello stesso circuito (1); il carbone positivo si disgrega rapidamente e si forma al fondo del voltmetro un deposito nero  $\Omega$ : il liquido filtrato ed evaporato in capsula di platino non lascia affatto residuo: onde assenza di acidi benzocarbonici nell'elettrolite. Il deposito  $\Omega$  è una mescolanza di carbone e di mellogeno, se l'elettrodo era di carbone di storta o di legna; è invece una mescolanza di grafite o di acido grafítico se l'elettrodo era di grafite.

Il mellogeno si può separare dal carbone ricorrendo alla proprietà che esso ha di sciogliersi nelle soluzioni di idrato sodico puro, ed anche nell'acqua; da cui si precipita puro coll'addizione di acido cloridrico: che il composto ottenuto fosse veramente mellogeno fu provato dalle analisi (che riferiremo in seguito) dalla sostanza purificata seccata a 150-160°; e dalle sue proprietà tutte, ed in particolare da quella di trasformarsi rapidamente sotto l'azione degli ossidanti deboli (soluzioni non molto concentrate di ipoclorito sodico) in acido mellico, piromellico ecc.

L'acido grafítico non si può separare che incompletamente dalla grafite, essendo ambedue insolubili in tutti i liquidi, acidi, neutri, alcalini: si poteva però separare parzialmente coi lavacri, nell'acqua agitata, perchè i pezzetti di grafite cadono più presto al fondo. L'ossido grafítico si riconosce principalmente dalla sua proprietà di trasformarsi a non molta elevata temperatura in ossido pirografítico, rigonfiandosi fortemente. Se la soluzione di acido cloridrico, era di-

(1) È indifferente che l'elettrodo negativo sia di carbone, oppure di platino.

secretamente concentrata il consumo del carbone elettrodo positivo diveniva appena visibile: con soluzioni concentratissime non si ha nessun disgregamento apprezzabile: si svolge allora come è noto dal carbone positivo il cloro, in volume uguale, a quello dell' idrogeno, se con qualche artificio si impedisce il mescolarsi dei liquidi che bagnano i due elettrodi; e se si lascia prima saturare di cloro il liquido in contatto con l' elettrodo positivo. Però anche in tale esperienza il carbone che ha servito alla elettrolisi per molto tempo, diventa fragile e si rompe sotto leggera pressione: e se l' elettrolisi ha durato molti giorni può esservi ancora disgregamento sensibile e trovarsi spezzato il carbone positivo.

I fatti precedenti si spiegano facilmente, quando si osservi, che nelle soluzioni diluite di acido cloridrico, si svolge ossigeno dal polo positivo; mentre invece nelle soluzioni concentrate si svolge il cloro; e tanto più il cloro sarà esente da ossigeno per quanto più la soluzione cloridrica è concentrata. È notevole il fatto seguente da noi ripetutamente osservato: se si elettrolizza una soluzione cloridrica (o di un cloruro) piuttosto concentrata, con elettrodi di carbone verticali, che peschino in un voltmetro formato da un vaso cilindrico di vetro aperto in alto, il carbone elettrodo positivo, mentre non si consuma che pochissimo nella parte immersa, è invece rapidamente consumato (tanto che presto si spezza) nel punto dove la superficie del liquido separa questo dall' aria: l' aria in tal caso agisce probabilmente rendendo possibile lo sviluppo di ossigeno invece del cloro: se invece l' elettrodo positivo è intieramente immerso nel liquido come nei voltmetri di Hoffmann (1) allora il carbone positivo si disgrega ugualmente, in tutti i punti, con la stessa soluzione cloridrica.

**II. Elettrolisi dei cloruri.** Con le soluzioni dei cloruri di sodio, di potassio, di calcio impiegate come elettroliti, con elettrodi di carbone, si osservano gli stessi fenomeni che con le soluzioni di acido cloridrico:

Cioè con le soluzioni deboli, si ha consumo del carbone positivo, e si ottiene mellogeno se il carbone è di legna o di storta: acido grafitico se il carbone è grafite: in ambedue i casi l' elettrolite non contiene quantità sensibili di acidi mellici.

A misura che cresce la concentrazione della soluzione del clo-

(1) Hoffmann, *Introduzione alla Chimica moderna*, lezione III, pagina 72, Brunswick, 1869, Schützenberg, *Traité de Chimie Générale*, Parigi 1880, t. 2, pag. 37.

ruro, diminuisce il consumo del carbone: così con le soluzioni sature di cloruro di sodio, di potassio ecc. si ha appena segno di disgregamento dopo vari giorni di passaggio della corrente.

Pel cloruro di calcio specialmente bisogna avvertire di adoperarlo purissimo (esente da ossicloruro): si può impiegare quello preparato come si richiede per il dosamento dell'acqua nelle analisi organiche (1) altrimenti si può avere visibile consumo dell'elettrodo positivo, anche con soluzioni concentratissime. È bene che la soluzione del cloruro che deve essere elettrolizzata sia leggermente acidulata con qualche goccia di acido cloridrico.

III. *Elettrolisi delle soluzioni di acido bromidrico*. Le soluzioni di acido bromidrico impiegato erano purissime, e preparate per l'azione del bromo sul fosforo in presenza dell'acqua (2) erano affatto incolore.

Con le soluzioni molto diluite (2 a 5 per cento di HBr) il carbone sia di storta o di legna oppur grafite si disgrega piuttosto rapidamente: dopo un certo tempo (qualche giorno) si ha al fondo del voltmetro un sedimento  $\Omega$  costituito da carbone e mellogeno; se l'elettrodo positivo era di carbone di legna o di storta; da acido grafítico e grafite in pezzetti minutissimi, se l'elettrodo era di grafite; in ambedue i casi l'elettrolite non contiene disciolte quantità apprezzabili di acidi benzocarbonici.

L'esistenza del mellogeno o dell'acido grafítico fu provato al solito, e si provò pure che essi non contenevano bromo.

Impiegando come elettrolite soluzioni di acido bromidrico sempre più concentrato scema il disgregamento del carbone elettrodo positivo. Con una soluzione densa 1,483 (alla temp.  $+ 11^{\circ}$ ) non si ottenne il più piccolo disgregamento di sottili carboni, nemmeno dopo 4 giorni di passaggio della corrente formata da 3 grandi elementi Bunsen; il voltmetro essendo continuamente mantenuto freddo a bagno maria.

Con le soluzioni concentrate di acido bromidrico, si svolge idrogeno dal polo negativo, e bromo dal polo positivo: questo si vedeva discendere lungo la superficie del carbone elettrodo positivo, e staccarsi poi prendendo forma di un filo liquido colorato che si diffon-

(1) Vedi Piria, Lezioni di chimica organica, Torino 1865 pag. 119.

(2) Era di quello stesso campione che servi due anni or sono ad uno di noi per lo studio delle polarità galvaniche. Così in questa come in tutte le elettrolisi seguenti l'elettrolite s'impiegò sempre in quantità mai inferiori a 300 gr. qualche volta fino a 2 o 3 chilogrammi.

deva poi al fondo del recipiente; mentre neppure una bolla gassosa si staccava dallo stesso elettrodo: dopo qualche ora di passaggio della corrente, l'elettrolite era colorato del colore del bromo ed abbiamo osservato anche noi che lo sviluppo d'idrogeno dal polo negativo diventava più debole (sebbene la corrente serbasse la stessa intensità) ricombinandosi questo in gran parte col bromo disciolto per formare nuovo acido bromidrico (1).

IV. *Elettrolisi delle soluzioni di bromuro potassico.* Il bromuro adoperato era purissimo: alle soluzioni si aggiungeva una goccia di acido bromidrico; trovammo gli stessi risultati ottenuti con le soluzioni bromidriche:

Cioè il disgregamento del carbone elettrodo positivo diminuiva col crescere la proporzione del sale disciolto: nella soluzione satura non fu avvertito il più piccolo disgregamento dopo vari giorni di passaggio della corrente di 2 Bunsen, per voltmetro mantenuto freddo a bagnomaria.

I fatti precedenti si spiegano molto bene, osservando che nelle soluzioni concentrate di acido bromidrico o di bromuri è solamente il bromo che si svolge dall'elettrodo positivo; invece con soluzioni più diluite si svolge anche ossigeno e questo è in proporzione tanto maggiore per quanto maggiore è la diluizione.

V. *Elettrolisi delle soluzioni di acido iodidrico.* Le soluzioni di acido iodidrico erano purissime, appena colorate; l'acido fu ottenuto per la reazione dell'iodio sul fosforo, in presenza dell'acqua.

Con le soluzioni assai diluite di questo acido, il carbone di storta o di legna o la grafite si disgrega e dopo un certo tempo si ha al fondo del voltmetro un deposito  $\Omega$  costituito da carbone e mellogeno se il carbone era di legna o di storta; da grafite ed acido grafítico se l'elettrodo era di grafite: in tutti i casi l'elettrolite, filtrato per amianto, non contiene acidi benzocarbonici in quantità apprezzabile.

Invece con le soluzioni concentrate il consumo del carbone elettrodo positivo diminuisce con la concentrazione: con la soluzione di densità 1,92 (a  $+12^\circ$ ) non si ottenne verun disgregamento del carbone elettrodo positivo nemmeno dopo vari giorni di passaggio della corrente formata da 3 Bunsen (grandi). L'elettrolite era nella

(1) Questo fatto di ricombinarsi cioè una parte dell'idrogeno elettrolitico col bromo disciolto nell'elettrolite è già noto da molto tempo: Compara De la Riva, *Traité d'électricité*, t. 2, p. 361, Widemann, Galvanismus ecc. Bd. I, s. 538.

quantità di 300 grammi circa e si manteneva freddo a bagnomaria.

Anche in questo caso è naturale la spiegazione dei fatti osservati; con soluzioni molto dense di acido iodidico, è solamente l'iodio che si svolge all'elettrodo positivo: con soluzioni deboli si svolge anche ossigeno, la cui proporzione relativa è stato maggiore per quanto più diluita è la soluzione.

Ed infatti con le soluzioni concentrate si osserva dall'elettrodo positivo, un filo liquido fortemente colorato di soluzione di iodio discendere più al fondo del voltmetro dove si diffondeva mentre non si svolgeva dal polo stesso nessuna bolla di gas.

Osservammo anche che mentre lo sviluppo di idrogeno era copioso in principio, divenne poi più debole e dopo qualche giorno appena visibile, sebbene la corrente serbasse ancora la stessa intensità: fatto dovuto al ricombinarsi dell'idrogeno elettrolitico con l'iodio disciolto (1).

**VI. Elettrolisi delle soluzioni di ioduro potassico.** L'ioduro era purissimo e la soluzione veniva acidulata con qualche goccia di acido iodidrico: Osservammo gli stessi fatti che con le soluzioni di acido jodidrico: cioè con le soluzioni diluite di ioduro si aveva disgregamento del carbone elettrodo positivo con formazione di mellogeno se il carbone era di legna o di storta, con formazione di acido grafítico se l'elettrodo positivo era di grafite. Con le soluzioni molto concentrate niun disgregamento e il carbone positivo non perdeva di peso.

**VII. Elettrolisi delle soluzioni di cianuro potassico.** Impiegammo soluzioni di cianuro potassico a cui si aggiungeva poche gocce di acido cloridrico. Ottenemmo sempre disgregamento (qualunque fosse la concentrazione) dal carbone elettrodo positivo, con formazione di mellogeno o di acido grafítico (secondo che l'elettrodo era di carbone di storta oppure di grafite) Dall' elettrodo negativo si osserva fortissimo sviluppo gazzoso (2) mentre non si aveva nessun sviluppo dal carbone polo positivo.

Il liquido si colorava intensamente poco dopo l'attacco della corrente, in rosso scuro.

Dopo varii giorni di elettrolisi, filtrato l'elettrolite, e poscia aggiunto acido cloridrico in eccesso, si ottenevano de flocchi scuri, in

(1) Compara De La Rive, *Traité d'électricité*, t. 2, pag. 361.

(2) Gay-Lussac elettrolizzando l'acido cianidrico trovò sviluppo normale di H al polo negativo mentre al polo positivo il cianogeno si discioglieva. Wurtz, *Diz. di Chimica*, articolo *Elettricità*, t. I, p. 1219.



piccola quantità ed il filtrato rimaneva ancora colorato; ma non si trovò quantità apprezzabile di acidi benzocarbonici. Queste esperienze sulla elettrolisi dei cianuri si continuano ora da noi.

VIII. *Soluzioni di solfuro sodico e di solfuro ammonico.* Non si osserva svolgimento gassoso dell'elettrodo negativo; invece dall'elettrodo positivo vi ha lento sviluppo di bolle gassose che ingrandiscono e poi si staccano, producendo insieme un intorbidamento formato da una sostanza color bianco-citrino (zolfo).

Il carbone di qualunque specie sia, si disgrega rapidamente: la parte disgregata contiene mellogeno oppure acido grafítico secondo che il carbone era di storta ovvero era grafite.

## PARTE SECONDA

IX. *Elettrolisi delle soluzioni di acido solforico.* Ritorniamo qui sulla elettrolisi dell'acido solforico, della quale parlammo già in altri nostri precedenti lavori (1).

Il carbone sia di storta o di legna o di grafite impiegato come elettrodo positivo, si disgrega prontamente, lasciando il liquido incolore, e svolgendo in piccola quantità i gas  $O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  (in quantità tanto più piccola per quanto più piccola è la densità della corrente cioè l'intensità divisa per la superficie dell'elettrodo positivo). A fondo del voltmetro si ha un deposito ch'è costituito da una mescolanza di mellogeno e di carbone disgregato se l'elettrodo positivo era di storta o di legna; di acido grafítico o di grafite (più un'altro composto che è forse l'ossido idrografítico) se l'elettrodo positivo è di grafite. L'elettrolite non contiene a fine d'esperienza che tracce di acidi benzocarbonici.

Il mellogeno si può separare perfettamente dal carbone disgregato, adoperando come solvente soluzioni diluitissime d'idrato sodico puro, e precipitarlo quindi con l'acidulare la soluzione con acido cloridrico.

Più difficile è la separazione completa dell'acido grafítico dalla grafite: in questo caso bisogna ricorrere a lavacri in acqua agitata o corrente, cadendo le scaglie di grafite più presto al fondo.

I depositi ottenuti sono assai ricchi di mellogeno o di acido

(1) Nuovo Cimento 3<sup>a</sup> s. vol. VIII, novembre 1880 e vol. X, settembre 1881, *Gazz. Chim.* t. XI, p. 468, 1881, e t. XII, 1882. Comparo anche *Comp. Rendus* 15 maggio 1882. Bartoli e Papasogli, *Synthèse de plusieurs composés organiques per le moyen de l'électrolyse de l'eau ecc.*

grafitico: se la densità della corrente fu debole i depositi possono contenere fino al 40 o più per cento di quei prodotti (1).

Questo metodo potrà diventare industriale (servendosi di una macchina Gramme come elettromotore) quando l'acido grafitico o i derivati del mellogeno (acido mellico, piromellico, idromellico ecc.) avranno ricevuto (come potrebbe accadere tra non molto) un'applicazione.

Per ora possiamo dire con certezza che nei laboratori si dovrà ricorrere unicamente al metodo da noi scoperto, per procurarsi economicamente quantità notevoli di acido mellico ecc. e di acido grafitico (2).

X. *Elettrolisi delle soluzioni dei solfati, dei nitrati ecc.* Si ottenevano gli stessi fenomeni che nella elettrolisi delle soluzioni di acido solforico: si ottengono gli stessi prodotti.

XI. *Elettrolisi delle soluzioni di acido nitrico* (3). Si osservano gli stessi fenomeni e si ottengono gli stessi composti, come impiegando le soluzioni di acido solforico.

Così impiegando per elettrolite una soluzione formata da due litri di acqua e 400 gr. acido nitrico, con l'elettrodo positivo di carbon di storta e con una pila di 4 elementi Bunsen rinnovati due volte, si ottenne dopo cinque giorni un deposito nero che lavato e seccato a 150° pesa gr. 350 e che trattato con l'ipoclorito perdetto di peso gr. 140 vale a dire che il deposito nero ottenuto conteneva il 40 per 100 di mellogeno.

Il mellogeno così ottenuto non contiene azoto.

Se l'elettrodo positivo era di grafite, il deposito conteneva acido grafitico che rigonfiava fortemente pel calore, e che non conteneva azoto.

(1) La ricchezza di mellogeno del deposito può stimarsi facilmente, facendo agire a caldo l'ipoclorito sodico, che discioglie intieramente il mellogeno e lascia intatto il carbone.

(2) Si noti che la preparazione dell'acido grafitico col metodo di Brodie è costosa e lunga; e non senza pericolo quando si vogliono prepararne grandi quantità. L'acido mellico, piromellico ecc. si ottengono unicamente dalla mellite, minerale assai raro e di un costo molto elevato. L'acido mellico fu ottenuto è vero per altra via dallo Schultz (come già dicemmo nella prima nostra nota) ma con quel metodo non si ottengono che piccolissime quantità di prodotto.

(3) Vedi anche le nostre memorie precedenti, Nuovo Cimento, anni 1880, 1881 e *Gazzetta chimica*, anni 1881, 1882.

XII. *Elettrolisi delle soluzioni di acido arsenico* (1). Abbiamo adoperate soluzioni di acido arsenico purissimo procurato dalla casa Merck di Darmstad.

Con soluzioni anche molto concentrate di questo acido nell'acqua, abbiamo sempre ottenuto un rapido disgregamento sul carbone di storta o di legna o di grafite.

In ogni caso si aveva fortissimo sviluppo gazofo dall'elettrodo negativo e debolissimo da quello positivo.

Impiegando carboni di storta o di legna come elettrodi positivi si ottenne dopo varii giorni di passaggio della corrente fornita da tre grandi elementi Bunsen, un forte consumo del carbone, avvenuto con regolare assottigliamento: al fondo del voltmetro si aveva un deposito  $\Omega$  assai alto (circa 50 gr.) di una sostanza nera; il liquido sovrastante era un po' colorato: aggiunto al liquido sovrastante un po' di acido nitrico si ottenne filtrando un liquido incolore che non conteneva sostanze organiche: il deposito  $\Omega$  fu lavato ripetutamente con acqua leggermente cloridrica e poscia con acqua pura, finchè le acque di lavacro non contenessero più traccia di arsenico. Il sedimento  $\Omega$  così lavato aveva le seguenti proprietà: si scioglie nell'acqua pura, e meglio nelle soluzioni di soda, colorando intensamente il liquido in nero: la soluzione così ottenuta, dà coll'aggiunta di acido cloridrico un precipitato che è intieramente costituito da mellogeno. Il mellogeno così ottenuto è affatto esente da arsenico: infatti bruciatine varii grammi nel nitro fuso addizionato di carbonato sodico, e ridisciolta la massa fredda in acqua ec. ec. non si ottiene la reazione dell'arsenico nè coll'aggiunta di nitrato d'argento nè con l'apparecchio di Marsh ecc. Si ottiene dunque in tal caso puro mellogeno, affatto esente da arsenico.

Impiegando nelle stesse soluzioni la grafite come elettrodo positivo, si ottiene dopo un certo tempo un'abbondante deposito  $\Omega$  al fondo del voltmetro, mentre il liquido sovrastante resta incolore e non contiene tracce di sostanze organiche. Il deposito  $\Omega$  così

(2) L'elettrolisi delle soluzioni di acido fosforico, con elettrodi di carbone di storta o di grafite fu da noi già precedentemente studiata (Vedi Nuovo Cimento 3<sup>a</sup> s. vol. X, dicembre 1881 e *Gazzetta chimica* anno 1882, fascicolo di marzo). Ottenemmo dei nuovi composti contenenti fosforo, che chiamammo rispettivamente fosfomellogeno ed ossido fosfografico: così per l'elettrolisi dell'antimoniato potassico ci ha dato dei nuovi composti contenenti antimonio, da noi chiamati Stibiomellogeno, ed ossido stibiografico. (Vedi *Gazzetta chimica*, e Nuovo Cimento fascicolo di giugno 1882.)

ottenuto ben lavato con acqua e poi con acqua cloridrica non contiene tracce di arsenico: scaldato rigonfia fortemente: coi soliti metodi si può provare che  $\Omega$  è costituito da grafite e acido grafitico.

**XIII. Elettrolisi delle soluzioni di acido borico.** Le soluzioni acquose e fredde di acido borico, purissimo, fatto cristallizzare dieci volte e più in vasi di platino conducono assai meglio dell'acqua stillata: e meglio conducono le soluzioni acquose di acido borico, sature alla ebullizione (1).

Adoperammo sempre soluzioni di acido borico purissimo sature a caldo: il voltmetro contenente circa due litri di soluzione veniva giorno e notte mantenuto alla temperatura di circa 70°-90°. La pila era composta di 6 a 10 elementi Bunsen.

Osservammo sempre bon visibile sviluppo gazzoso dall'elettrodo negativo e debole sviluppo dal carbone positivo; questo elettrodo si consumò col tempo disgregandosi fortemente, qualunque fosse la specie del carbone impiegato; ed in tutti i casi l'elettrolite non conteneva a fine di esperienza che quantità piccolissime di acidi benzocarbonici.

Se il carbone impiegato come elettrodo positivo era di storta o di legna il liquido si colorava intensamente in nero per il Mellogeno disciolto (2) e si aveva a fine di esperienza un'abbondante sedimento  $\Omega$  composto di Mellogeno e di carbone disgregato. Filtrato l'elettrolite ed aggiuntevi le acque di lavacro del deposito  $\Omega$  (dopo filtrate a caldo) si ottiene un liquido nerissimo che si concentra a bagnomaria e da cui si precipita il mellogeno coll'aggiunta di acido cloridrico. Si raccoglie su filtro il precipitato e poscia si lava ripetutamente con acqua cloridrica.

Il mellogeno così ottenuto è purissimo e non contiene la più piccola quantità di boro. Questo metodo è eccellente e relativamente economico per ottenere mellogeno puro.

**XIV. Elettrolisi delle soluzioni degli ipocloriti, permanganati, bicromati, clorati alcalini.** Con soluzioni ricche di sale (5) si ha

(1) L'acqua fredda come è noto scioglie solo il 3 % di acido borico; mentre l'acqua bollente scioglie il 29 % dello stesso acido borico.

(2) Già nella nostra memoria sul Mellogeno ecc. (Nuovo Cimento, 3<sup>a</sup> s, fascicolo di Dicembre 1881 e Gazzetta Chimica t. XII, febbrajo 1882), dicemmo che l'acido borico non precipitava affatto le soluzioni acquose di Mellogeno.

(3) Quelle di clorato e di permanganato erano mantenute sature durante l'elettrolisi per mezzo di cristalli tenuti a mezza altezza del liquido.

debole sviluppo gazzoso dall'elettrodo negativo e debole ancora da quello positivo: l'elettrodo di carbone si disgrega rapidamente. Se l'elettrodo positivo è di grafite, si ottiene al fondo del voltmetro un deposito nero che contiene, ossido grafico; se l'elettrodo era di carbone di storta o di legna, il deposito è interamente costituito da carbone e mellogeno. Con gli ipocloriti molto alcalini si trova nell'elettrolite acido mellico e varii altri acidi benzocarbonici. L'elettrolite essendo in tal caso un'ossidante energico, il mellogeno viene trasformato in acidi benzocarbonici a misura che si forma.

**XV. Elettrolisi delle soluzioni di acido cromatico.** Con soluzioni assai ricche di acido, si ha appena sviluppo gazzoso dallo elettrodo negativo: il carbone si consuma rapidamente, e se è di storta o di legna con regolare assottigliamento. Se s'impiega grafite, questa si rigonfia nella parte immersa e dopo poche ore si disfà completamente. Nel primo caso si ottiene mellogeno e nel secondo ossido grafico: nel liquido non si trovano che tracce di acido mellico (1).

**XVI. Elettrolisi delle soluzioni di acido mellico.** L'acido mellico da noi impiegato era purissimo. Era ottenuto dalla decomposizione della mellite, (Honigstein) oppure da noi preparato per sintesi diretta dalla elettrolisi degli idrati alcalini con elettrodi di carbone.

La sua soluzione conduce discretamente: con 8 Bunsen e si ha una elettrolisi sufficiente.

Impiegando con questo elettrolite il carbone di storta o di legna come elettrodo positivo, esso si disgrega prontamente, il liquido si colora intensamente in nero pel mellogeno disciolto mentre cresce la conducibilità del liquido (2): ed al fondo del voltmetro si ha un sedimento abbondante costituito da mellogeno e carbone disgregato. Al liquido primitivo filtrato si aggiungono le acque di lavacro del sedimento, debitamente filtrato, si concentra il liquido a bagnomaria e poi si precipita il mellogeno coll'addizione di acido cloridrico ecc. come nella elettrolisi dell'acido borico: si ottiene così del mellogeno purissimo; ed anche questo metodo è relativamente economico per ottenere del mellogeno puro. Nel liquido da cui l'acido cloridrico

(1) L'elettrodo negativo di carbone, impiegato nella elettrolisi dell'acido cromatico, si trovò rivestito da una guaina di cromo metallico, tenacissimo, splendidissimo, inalterabile all'aria e dall'acqua: derivante dalla decomposizione del cromato di cromo formatosi nell'elettrolite.

(2) L'acido mellico non precipita le soluzioni acquose di mellogeno, come dicemmo nella memoria sul mellogeno ecc. (Nuovo Cimento e Gazzetta Chimica loco citato).

precipitò il mellogeno, si è trovato acido mellico in copia, ed alcuni altri acidi benzocarbonici.

XVII. *Elettrolisi delle soluzioni degli ossalati, formiati acetati ecc.* Gli stessi fenomeni e gli stessi prodotti che si ottengono nella elettrolisi dei solfati ecc. Se la soluzione è diluita il carbone elettrodo positivo si consuma sensibilmente: con soluzioni concentrate il carbone appena si consuma anche dopo molti giorni di passaggio della corrente: l'ossigeno che si forma al polo positivo ossida di preferenza il radicale elettronegativo dell'elettrolite. (Compara Bourgoin, Ann. de Chimie et de Physique, 4<sup>a</sup> s. t. 14, pag. 157).

XVIII. *Soluzioni di bisolfito sodico.* Le soluzioni erano sature, di fresco preparate, ben pure ed esenti da solfati. L'elettrolite era in grande quantità; dall'elettrodo negativo, vivo svolgimento gassoso: più debole da quello positivo ed insieme si precipitava solfo: il carbone sia di storta sia di grafite non si disgrega nemmeno dopo varii giorni di passaggio della corrente: a fine di esperienza si ha nell'elettrolite una grande quantità di solfo, e dei bei cristalli che trovammo intieramente costituiti da solfato sodico, il quale essendo meno solubile del bisolfito, cristallizza il primo. Non è dubbio, che a causa appunto del solfato che si forma, se la massa dell'elettrolite fosse stata poca, o se la corrente avesse durato lungamento, il carbone positivo avrebbe col tempo incominciato a consumarsi.

XIX. *Soluzioni di pirogallolo nella soda.* L'elettrolisi precedente poteva far supporre che nell'acido pirogallico, in soluzione alcalina, il quale così rapidamente assorbe ossigeno, il carbone elettrodo positivo non si sarebbe disgregato. Osservammo invece un rapido consumo del carbone vuoi di storta vuoi di grafite: i prodotti di questa elettrolisi non sono ancora da noi studiati. Questo fatto non è senza importanza, perchè ci mostra che in tali condizioni l'ossigeno elettrolitico entra di preferenza in una combinazione dove entra anche il carbone elettrodo positivo, quantunque l'elettrolite sia così attivo per combinarsi con l'ossigeno, dove invece nella elettrolisi del bisolfito potassico l'ossigeno elettrolitico serve a trasformarlo in solfato, mentre il carbone elettrodo positivo rimane inalterato.

## PARTE TERZA.

Riferiamo ora le analisi dei composti ottenuti in queste elettrolisi. Una parte dei risultati analitici fu già pubblicata nei nostri lavori precedenti; qui ne aggiungeremo altri che non poterono essere pubblicati in quei lavori. Ricordiamo prima che dopo le nostre prece-

denti ricerche (vedi N. Cimento e Gazzetta Chimica e Natura, anni 1881, 1882) il mellogeno seccato sotto campana con acido solforico, contiene acqua e la sua composizione può essere rappresentata dalla formola  $2(C_{11}H_2O_4) + 3H_2O$  seccato; a  $100^\circ$  perde gli elementi dell'acqua (ma non tutta) e la sua composizione può essere rappresentata così  $2(C_{11}H_2O_4) + H_2O$ ; seccato a  $140^\circ$ - $160^\circ$  perde tutta l'acqua e la sua composizione può essere rappresentata da  $C_{11}H_2O_4$ , o da un multiplo di questa: a temperature più elevate di  $160^\circ$  esso si decompone lentamente.

**XX. Composizione del mellogeno ottenuto nella elettrolisi dell'acido solforico.** Il carbone impiegato in tale elettrolisi come elettrodo positivo era di storta: l'acido solforico era purissimo: il mellogeno si ottenne dal sedimento depositato a fondo del voltmetro: sedimento che fu prima ed a lungo lavato con acqua bollente fino ad esaurimento di acidità, poscia con acqua leggermente alcalina per idrato sodico: questo disciolse il mellogeno colorandosi in nero intenso; l'aggiunta di acido cloridrico lo precipitò, lo si raccolse su filtro, lo si lavò ecc. infine fu seccato a  $+150^\circ$  finchè non perdesse più di peso: ci assicurammo che non conteneva solfo, bruciandolo nel nitro puro insieme a carbonato sodico. Esso non conteneva affatto azoto quantunque il carbone di storta adoperato come elettrodo positivo fosse impuro e contenesse lieve quantità di azoto. Ne fu poscia fatta l'analisi elementare.

1. Gr. 0,3015 di mellogeno seccato a  $150^\circ$  dettero gr. 0,7356 di anidride carbonica e gr. 0,0277 di acqua onde:

$$C \% = 66,54 \quad H \% = 1,021$$

Il composto  $C_{11}H_2O_4$  contiene:°

$$C \% = 66,667 \quad H \% = 1,010$$

**XXI. Analisi del mellogeno ottenuto nella elettrolisi delle soluzioni di acido mellico.** Il mellogeno fu ottenuto puro nel modo indicato nella parte seconda di questa memoria. Riferiremo qui i risultati delle analisi:

2. Gr. 0,2340 di sostanza seccata a  $155^\circ$  dettero gr. 0,752 di anidride carbonica e gr. 0,0280 di acqua onde si deduce per la sua composizione centesimale:

$$C \% = 66,67 \quad H \% = 1,092$$

3. Gr. 0,1800 di sostanza seccata a  $150^\circ$  dettero gr. 0,4395

di anidride carbonica e gr. 0,0168 di acqua; onde si deduce per la composizione centesimale:

$$C \% = 69,59 \quad H \% = 1,04$$

4. Gr. 0,2110 di sostanza seccata a 150° dettero gr. 0,5155 di anidride carbonica e gr. 0,0195 di acqua: onde si deduce per la sua composizione centesimale:

$$C \% = 66,68 \quad H \% = 1,027$$

Queste analisi corrispondono perfettamente al mellogeno che seccato a 140°-160° ha per formula  $C_{11}H_2O_4$  e contiene perciò:

$$C \% = 66,667 \quad H \% = 1,010$$

XXII. *Analisi del mellegno ottenuto nella elettrolisi delle soluzioni di acido borico.* Il mellogeno fu ottenuto nel modo indicato nella parte seconda di questa memoria: ecco i risultati dell'analisi.

5. Gr. 0,3530 di mellogeno seccato sotto campana in presenza di acido solforico, alla temperatura di + 10° dettero gr. 0,7615 di anidride carbonica e gr. 0,0700 di acqua: onde si deduce:

$$C \% = 58,83 \quad H \% = 2,204$$

Il mellogeno seccato alla temperatura ordinaria ha per formula  $2(C_{11}H_2O_4) + 3H_2O$  a cui corrispondono.

$$C \% = 58,67 \quad H \% = 2,22$$

6. Gr. 0,2190 di mellogeno seccato a 100° dettero gr. 0,5115 di anidride carbonica e gr. 0,0300 di acqua, onde:

$$C \% = 63,70 \quad H \% = 1,52$$

Il mellogeno seccato a 100 ha per formula  $2(C_{11}H_2O_4) + H_2O$ ; alla quale corrispondono:

$$C \% = 63,77 \quad H \% = 1,59$$

(Vedi la nostra memoria *Sul mellogeno*, *Gazzetta Chimica* 1882)

7. Gr. 0,2020 di mellogeno seccato a 140°-160° dettero gr. 0,4927 di anidride carbonica e gr. 0,0197 di acqua: onde

$$C \% = 66,52 \quad H \% = 1,081$$

8. Gr. 0,2610 di mellogeno seccato a 140°-160° dettero gr. 0,6360 di anidride carbonica, e gr. 0,0260 di acqua, onde

$$C \% = 66,46 \quad H \% = 1,107$$



Il mellogeno seccato a 140°-160° ha per formula  $C_{14}H_2O_4$  e contiene

$$C\% = 66,67 \quad H\% = 1,010$$

**XXIII. Analisi degli acidi derivanti dalla ossidazione del mellogeno.** Dicemmo già che il mellogeno sotto l'azione di ossidanti anche deboli (ossigeno dell'aria, soluzioni anche diluite di ipocloriti ecc.) si decompone dando luogo alla formazione di vari acidi benzocarbonici. La stessa trasformazione ha luogo anche per l'azione dell'ossigeno elettrolitico sul mellogeno sciolto negli elettroliti alcalini (soluzioni di idrato sodico, carbonato sodico, ecc.)

La formazione degli stessi acidi ha pur luogo ed in un modo ancora oscuro, e che cerchiamo ora di spiegare anche nella elettrolisi delle soluzioni alcaline con elettrodi di grafite (1).

Gli acidi benzocarbonici potuti separare nella elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni alcaline son quattro: mellico, piromellico idromellico ed un altro che è molto probabilmente idropiromellico oppure un acido di uguale composizione. Per l'azione degli ipocloriti alcalini sul mellogeno, ci è stato possibile preparare in copia gli stessi acidi.

Le analisi del mellico e dei suoi sali d'argento, di piombo e di calcio furono dati nelle nostre memorie precedenti; diamo qui qualcheuna delle analisi degli altri tre acidi.

**XXIV. Analisi del piromellico ottenuto dalle elettrolisi dell'idrato potassico, con elettrodi di carbone (2).**

(1) Diamo qui sotto riserva la seguente spiegazione: l'ossido grafítico che si forma dalla grafite, sotto l'azione della corrente, in parte trasformandosi in idrografítico dà sotto l'azione dell'ossigeno elettrolitico nelle soluzioni alcaline gli stessi acidi benzocarbonici. L'ossido grafítico preparato secondo Brodie, non dà reazione alcuna quando è trattato a caldo con gli ipocloriti: invece l'ossido grafítico da noi ottenuto per elettrolisi, è in parte trasformato dagli ipocloriti in acido mellico ecc. Questo fatto è in favore della nostra ipotesi: sembra dunque che l'ossido grafítico da noi ottenuto coll'elettrolisi contenga pure altra sostanza (forse idrografítico) trasformabile in mellico per l'azione degli ossidanti. Si noterà d'altra parte l'analogia fra la formula del mellogeno e quella dell'acido grafítico di Brodie. Ulteriori esperienze decideranno. Non dubitiamo punto però di riuscire con una serie di convenienti trasformazioni ad ottenere il mellico dall'ossido grafítico di Brodie.

(2) La separazione di questi quattro acidi si otteneva nel modo seguente. La soluzione che conteneva i quattro acidi liberi si precipitava con idrato baritico in leggero eccesso: o se si aveva la mescolanza dei

1. Gr. 0,2115 di sal d'argento seccato a 120° dettero gr. 0,1335 d'argento: onde

$$\text{Ag} \% = 63,12$$

2. Gr. 0,3170 di sal d'argento seccato a 120° dettero gr. 0,2005 di argento.

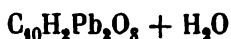
$$\text{Ag} \% = 63,25$$

Il piromellato d'argento  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}_8$  contiene il 63,34 % di argento.

3. Gr. 0,2070 di sale di piombo seccato a 200° dettero gr. 0,1350 di  $\text{PbO}$ ; onde

$$\text{Pb} \% = 60,50$$

Il piromellato di piombo seccato a 200° ha per formula.



e contiene  $\text{Pb} \% = 60,70$  (Compara Gmelin, Organische Chemie, Supplement Band, II Abt. s. 745-746)

4. Gr. 0,2070 di sal di piombo seccato a 200° dettero gr. 0,1320 di anidride carbonica e gr. 0,0110 di acqua: onde

$$\text{C} \% = 17,39 \quad \text{H} \% = 0,597$$

Il piromellato di piombo seccato a 200° contiene.

$$\text{C} \% = 17,59 \quad \text{H} \% = 0,586$$

5. Gr. 0,2600 di acido libero seccato sotto campana in presenza di acido solforico a + 12° dettero gr. 0,3920 di anidride carbonica e gr. 0,075 di acqua; onde:

$$\text{C} \% = 41,12 \quad \text{H} \% = 3,206$$

sali sodici si precipitava con leggero eccesso di nitrato baritico; e poi si filtrava: l'idropiromellato baritico essendo un pò solubile si trovava nel filtrato. Il precipitato raccolto in filtro si riduceva a sali sodici che si acidulavano con acido acetico e poscia si aggiungeva nitrato calcico che dopo 48 ore precipitava completamente il mellico (se la soluzione non era troppo diluita) Il filtrato conteneva i sali degli acidi piromellico e idromellico; si riducevano questi a sali di piombo e poscia coll'idrogeno solforato si otteneva la soluzione degli acidi liberi: neutralizzata questa con ammoniaca e poi lasciato spontaneamente evaporare sotto campana con acido solforico, cristallizzava ben presto in bellissimi aghi il piromellato ammonico, il quale poteva così separarsi e rimaneva la soluzione di idromellato ammonico non cristallizzabile. Separati così i quattro acidi, si sottoponevano a nuove purificazione, prima di sottoporli all'analisi.

L'acido piromellico seccato alla temperatura ordinaria ha per formula  $C_{10}H_6O_8 + 2H_2O$  e contiene perciò.

$$C \% = 41,38 \quad H \% = 3,45$$

(Compara Gmelin, Dizionario di Chimica, loco citato).

6. Gr. 0,1117 di acido libero seccato a  $120^\circ$  dettero gr. 0,1920 di  $CO_2$  e gr. 0,0250 di  $H_2O$  onde:

$$C \% = 47,18 \quad H \% = 2,50$$

7. Gr. 0,1915 di acido libero seccato a  $120^\circ$  dettero gr. 0,3320 di  $CO_2$  e gr. 0,0430 di  $H_2O$  onde:

$$C \% = 47,28 \quad H \% = 2,49$$

L'acido piromellico seccato a  $120^\circ$  ha per formula  $C_{10}H_6O_8$  e contiene.

$$C \% = 47,24 \quad H \% = 2,36$$

L'acido libero che fu analizzato era cristallino: solubile in acqua ed in alcool fondeva verso  $+ 283^\circ$ : erano ben cristallini i suoi sali alcalini: il suo sale sodico non precipitava nè col solfato di manganese nè col solfato ferroso (1). Il suo sale d'argento scaldato con ioduro d'etile in tubo chiuso a  $+ 100^\circ$ , formò un composto insolubile in acqua, solubile in alcool dal quale cristallizzò in aghi incolori, fusibili sotto  $100^\circ$  (etere piromellico)

XXV. *Analisi dell'idromellico.* 1. Gr. 0,1017 di sal d'argento seccati a  $100^\circ$  dettero gr. 0,0665 di argento; onde  $Ag \% = 65,39$

2. Gr. 0,2855 di sal d'argento seccati a  $100^\circ$  dettero gr. 0,1550 di  $CO_2$  e gr. 0,0150 di  $H_2O$ ; onde:

$$C \% = 14,80 \quad H \% = 0,584$$

L'idromellato d'argento  $C_{12}H_8Ag_2O_{12}$  contiene.

$$Ag \% = 65,45 \quad C \% = 14,54 \quad H \% = 0,60$$

3. Gr. 0,3695 di sal di piombo seccato a  $100^\circ$  dettero gr. 0,2565 di  $PbO$  onde  $Pb \% = 64,44$ .

4. Gr. 0,3100 di sal di piombo seccato a  $100^\circ$  dettero gr. 0,2155 di  $PbO$  onde  $Pb \% = 64,53$ .

5. Gr. 0,5480 di sal di piombo seccato a  $100^\circ$  dettero gr. 0,295 di  $CO_2$  e gr. 0,026 di acqua; onde.

$$C \% = 14,68 \quad H \% = 0,53$$

(1) Compara i Dizionarii di Chimica, all'articolo, Piromellico (acido).

6. Gr. 0,3470 di sal di piombo seccato a 100° dettero gr. 0,1890 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0210 di acqua: onde.

$$\text{C \%} = 14,85 \quad \text{H \%} = 0,673$$

7. Gr. 0,3950 di sal di piombo seccato a 100° dettero gr. 0,2160 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0230 di acqua, onde.

$$\text{C \%} = 14,91 \quad \text{H \%} = 0,647$$

L'idromellato di piombo di  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Pb}_3\text{O}_{12}$  contiene.

$$\text{C \%} = 14,94 \quad \text{H \%} = 0,623 \quad \text{Pb \%} = 64,49$$

L'acido libero era gommoso, fusibile, non cristallino; nè cristallizzabili erano i suoi sali alcalini: essi non precipitavano i sali di calcio nelle soluzioni acide d'acido acetico; precipitavano invece intieramente coi sali di bario.

#### XXVI. *Analisi dell'idropiromellico.*

1. Gr. 0,4630 di sal di piombo seccato a 150° danno gr. 0,3100 di  $\text{PbO}$ , onde.

$$\text{Pb \%} = 62,15$$

L'idropiromellato di piombo  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Pb}_2\text{O}_8$  contiene il 61,97 % di piombo.

2. Gr. 0,1800 di sal di bario seccato a 100° danno gr. 0,1330 di carbonato baritico onde:  $\text{Ba \%} = 51,38$ .

L'idropiromellato di bario  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Ba}_2\text{O}_8$  contiene il 51,89 % di bario.

3. Gr. 0,5000 di sal d'argento seccato a 100° danno gr. 0,3130 di argento; gr. 0,3110 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0395 di acqua; onde si deduce.

$$\text{C \%} = 16,964 \quad \text{H \%} = 0,878 \quad \text{Ag \%} = 62,600$$

L'idropiromellato d'argento  $\text{C}_{10}\text{Ag}_4\text{H}_6\text{O}_8$  contiene.

$$\text{C \%} = 17,49 \quad \text{H \%} = 0,875 \quad \text{Ag \%} = 62,97$$

Abbiamo qui per brevità dovuto omettere un gran numero di altre analisi di mellogeno, di acidi liberi, di sali d'argento di piombo, di calcio, di bario ecc. quelle riferite ci sembrano però sufficienti per ora.

Termineremo qui col riassumere in alcune proposizioni generali i risultati ai quali siamo giunti in questo lavoro.

### CONCLUSIONI

1. In generale in tutti quei liquidi nei quali l'elettrolisi non svolge ossigeno all'anodo, il carbone di storta o di legna o la grafite

impiegato come elettrodo positivo non si disgregano nè provano perdita di peso sensibile (1).

2. Per il contrario nei liquidi nei quali l'elettrolisi porta ossigeno libero sull'anodo:

Il carbone di storta o di legna o la grafite impiegati come elettrodo positivo si consumano, disgregandosi in parte e si formano anidride carbonica ed ossido di carbonio (la cui proporzione relativa dipende dalla intensità della corrente e dalla grandezza della superficie del carbone positivo) nonchè degli altri prodotti che differiscono secondo la natura del carbone.

3. La grafite impiegata come elettrodo positivo in questi liquidi, non produce mai colorazione dell'elettrolite, mentre invece il carbon di storta o di legna purificati per l'azione del cloro ad alta temperatura, producono intensissima colorazione nera nell'acqua, nelle soluzioni alcaline ed in quelle di taluni acidi o di taluni sali degli stessi acidi.

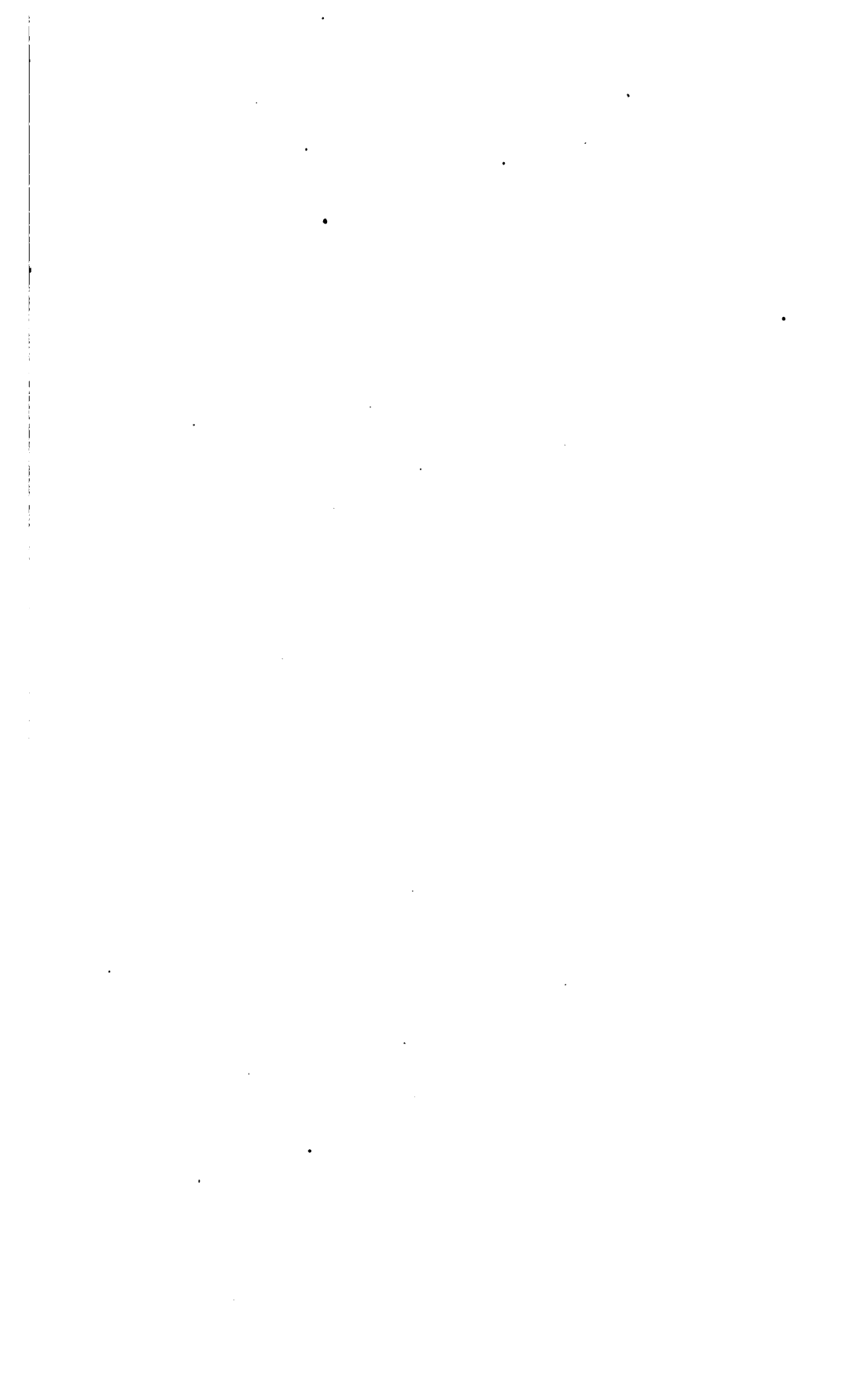
4. Il carbone di storta o di legna impiegato come elettrodo positivo nelle soluzioni acide o di sali neutri la cui elettrolisi fa svolgere ossigeno sull'anodo, forma principalmente, anzi quasi intieramente (oltre ai gaz  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) una sostanza nera, solida, che fu da noi chiamata mellogeno, la cui composizione è rappresentata dalla formula  $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_4$  o da un multiplo di questa e solamente tracce di acidi benzocarbonici: e nelle soluzioni di acido fosforico o di acido fluoridrico o di antimonio potassico una sostanza analoga al mellogeno per le sue proprietà, ma contenente fosforo, o fluoro o antimonio, a seconda dell'elettrolite impiegato.

Invece la grafite impiegata come elettrodo positivo negli stessi liquidi produce oltre i gaz  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  dell'acido grafítico  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_8$  principalmente od un composto analogo ma contenente fosforo o fluoro od antimonio, se l'elettrolite era una soluzione di acido fosforico o di fluoridrico o di antimonio potassico.

5. Così il carbone di storta o di legna come la grafite, impiegati come elettrodo positivo negli elettroliti alcalini danno acido mellico  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ , acido piromellico  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$ , acido idromellico  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  ed un altro acido che è l'idropiromellico  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$  o che ha almeno la stessa composizione centesimale di questo acido.

Dal Gabinetto di Fisica dello Istituto Tecnico; Firenze 1882.

(1) Si eccettui l'acido fluoridrico anidro, nel quale il carbone di storta elettrodo positivo si disgrega rapidamente. Nelle soluzioni acquose di acido fluoridrico, si svolge ossigeno al polo positivo, come è già noto.



# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

## BOLLETTINO BIBLIOGRAFICO

**Journal of the Chemical Society**, fascicoli da agosto a dicembre 1882.

**Russel**: Studio spettroscopico della clorofilla.—**E. I. Mills e Barr**: Precipitazione dell'allume col carbonato sodico.—**Warington**: Sulla determinazione dell'ac. nitrico allo stato di ossido nitrico per mezzo della sua reazione coi sali ferrosi.—**Id.**: Sulla determinazione dell'ac. nitrico.—**Sakurai**: Composti metallici contenenti radicali idrocarbonici bivalenti.—**W. H. Perkin**: Alcune osservazioni sulla combustione luminosa ed incompleta dell'etere e di altri corpi organici.—**Hummel e A. G. Perkin**: Sopra alcuni nuovi composti di emateina e brasileina.—**Thomson e Popplewell Bloxam**: Sulla cristallizzazione dalle soluzioni soprassature di alcuni sali.—**Forster Morley**: Sulla ossipropiltoluidina.—**Plimpton**: Sopra alcuni composti alogenici dello acetilene.—**Viller**: Sugli acidi diidrobenzoico e jodosalicilico.—**Watson Smith e G. W. Daves**: Nuova prova per mezzo dell'analisi della molecola della chinolina, che questa base appartiene alla serie aromatica delle sostanze organiche.—**Idem Idem**: Composti molecolari cristallini della naftalina e della terpina col tricloruro di antimonio.—**Neville e Wiuther**: Sull'orcicol e su alcuni altri diidrossitolueni.

**Journal für praktische Chemie**, 1882, dal N. 12 al 20.

**Nencki e Sieber**: Ricerche sulle ossidazioni fisiologiche.—**Idem Idem**: Sulla presenza dell'acido lattico nelle urine degli ammalati.—**Nencki**: La storia di una ptomaina.—**Rasinski**: Prodotti di condensazione dei fenoli e dell'acido acetico e metodo semplice di preparazione degli eteri acidi dei fenoli.—**Wittenberg**: Sulla resocianina e l'azione dell'etere acetico sui fenoli in presenza di mezzi disidratanti.—**Müller** **W.**: Determinazione dello zucchero d'uva.—**Otto**: Determinazione dello zucchero d'uva e sua titolazione col liquido di Knapp.—**Menschutkin**: Determinazione dell'isomeria degli alcoli e degli acidi.—**Weber**: Sul nitrato di zinco.—**Curtius**: Sopra alcuni acidi amidici sintetici di costituzione analoga all'ac. ippurico.—**Menschutkin**: Sulla formazione e scomposizione dell'acetanilide.—**Bemmelen**: L'idrato dell'ossido di berillo.—**Schertel**: Sul peso specifico dell'acido solforico monoidrato.—**Kelbe**: Proprietà antisettiche dell'acido carbonico.—**Gerdes**: Sulle basi platatiche che si ottengono per la elettrolisi dei carbaminati e carbonati ammoniacali.—**Drechsel**: Sui composti ammonplatindiammonici.—**Obach**: Comportamento del solfuro di carbonio col permanganato potassico.—**Kolbe**: Giudizio su Adolfo Baeyer.—**Salomon**: Composizione dell'ac. di riso.—**Nencki e Sieber**: Sulla uroroseina.—**E. Mayer**: Sulla cianitina e basi da essa derivate.—**Freund**: Sul trimetilene.—**James**: Sul clorobromuro e sul clorosolfocianuro di etilene alluminati di bario.—**Beckman**: **Ritthausen**: Sul comportamento della conglutina dai semi di lupino colle soluzioni saline.—**Idem Weddige**: Sull'etere nitrofenilico dell'ac. amesinico tribasico.—**Klepl**: Etere metilico dell'acido clorocarbonico.

**Bulletin de la Société Chimique de Paris**, T. XXXVIII, dal fasc. 3.<sup>o</sup> al fasc. 12.<sup>o</sup>

Berthelot: Sui limiti dell'elettrolisi p. 100.—I. Riban: Sulla decomposizione dei formiati metallici in presenza dell'acqua — Produzione di qualche specie minerale cristallizzata p. 108.—Th. Chandon: Azione degli ipocloriti alcalini sul fenol p. 116.—Ed. Grimaux: Azione del bromo sulla chinoleina e sulla piridina p. 124.—L. I. Eriksson: Azione dell'acido solforico sulla tialdina p. 129.—P. T. Clève: Sull'acido coloidanico p. 131.—W. Alexéew: Sulle soluzioni reciproche dei liquidi p. 145.—D. Tommasi: Sull'idrogeno nascente p. 148.—Id.: Ricerche sugli idrati ferrici p. 152.—P. Sabatier: Sui composti solforati del silicio p. 153.—C. Fahlberg: Preparazione del solfato d'alluminio esente di ferro per mezzo della barite p. 154.—I. Riban: Sulla decomposizione di taluni acetati metallici in presenza dell'acqua. Produzione di specie minerali cristallizzate p. 156.—G. Meunier: Azione del carbonato di potassio sul cloruro di benzile e sul cloruro di benzile p. 159.—H. Koehlin ed A. Pabst: Sull'indofenol ed il violetto solido p. 160.—E. Dreyfus: Dosamento della potassa nei letami.—D. Tommasi: Sulla decomposizione dell'acetato ramico in presenza dell'acqua p. 257.—Berthelot: Sui sali doppi formati coi sali aloidi di mercurio, p. 369.—Idem: Doppia decomposizione dei sali aloidi di mercurio p. 481.—A. Remont: Dosamento dell'acido silicico nel latte e nel burro p. 547.—Verneuil: Sul seleniuro di azoto p. 548.

**Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, 2.<sup>o</sup> sem. 1882, t. XCV, dal fasc. 5.<sup>o</sup> al fasc. ultimo.

P. Troustchoff: Sul calore di dissociazione di taluni miscugli p. 221.—E. I. Maumené: Sull'azione dell'ammoniaca e dell'ossido di rame p. 223.—A. Girard: Sulla composizione dei vini di feccia p. 237.—G. Rousseau: Sugli eteri del glicol  $C_{22}H_{14}O_2$  p. 232.—A. Haller e A. Held: Preparazione dell'etere acetilcianoacetico e di qualcuno dei suoi derivati metallici p. 235.—A. Rosenthiel ed M. Gerber: Sulle condizioni di formazione della rosanilina p. 238.—Fr. Goppelsroeder: Sopra un nuovo impiego dell'elettrolisi nella tintura e nella stampa p. 239.—N. Mentschutkin: Sulla formazione e la decomposizione dell'acetanilide p. 241.—A. Renard: Sui prodotti della distillazione del colofene p. 245.—G. Le Bon: Sulle proprietà degli antisettici e dei prodotti volatili della putrefazione p. 259.—A. Wurtz: Ricerche sull'azione della cloridrina etilenica sulle basi piridiche e sulla chinoleina p. 263.—E. H. Amagat: Sull'elasticità dei gas rarefatti p. 281.—L. Troost: Sugli equivalenti dei ioduri di fosforo p. 293.—Ioannis: Calore di formazione dei principali composti palladiosi p. 295.—O. de Coninck: Sulle basi piridiche derivate dalla brucina p. 299.—A. Pictet: Ricerche sulla chinoleina e sulla luidina p. 300.—Boussingault: Sull'apparizione del manganese alla superficie delle rocce p. 318.—S. Wroblewski: Sulla tensione superficiale di qualche liquido in contatto dell'acido carbonico p. 342.—E. Filhol e Senderens: Su taluni arseniati neutri al tornasole p. 343.—Boussingault: Sull'apparizione del manganese alla superficie delle rocce p. 368.—D. Van Monkhoven: Sull'allargamento dei raggi spettrali dell'idrogeno p. 378.—L. Ricciadi: Composizione chimica dei banani a differenti gradi di maturità p. 393.—



E. Viard: Un saggio di nuova nomenclatura chimica p. 398.—P. Thénard: A proposito del fosforo nero p. 409.—Locoq de Boisbaudran: Separazione del gallio p. 410.—V. Richards: Efficacia del permanganato potassico contro il veleno dei serpenti p. 413.—E. Duvillier: Sopra talune combinazioni appartenenti al gruppo delle creatine.—Locoq de Boisbaudran: Separazione del gallio p. 503.—D. van Monckhoven: Dell'influenza della temperatura sugli spettri dei metalli p. 520.—S. Modelé e Brés: Analisi del latte delle donne Galibis del Giardino di acclimazione di Parigi p. 567.—E. Louise: Azione del cloruro d'alluminio anidro sull'acetone p. 602.—A. Ditté: Su qualche combinazione di bisolfuro e di bicloruro di stagno p. 641.—Gayon e Dupetit: Sulla fermentazione dei nitrati, p. 644.—Baubigny: Sulla trasformazione delle amidi in amine p. 646.—N. Menschutkin: Sulla decomposizione dell'acetato di amile terziario col calore p. 648.—Mau méné: Sulla produzione del fosforo nero p. 653.—D. Tommasi: Sull'elettrolisi dell'acido cloridrico p. 589.—P. Guyot: Sulla ricchezza industriale dell'alunite cruda in polvere p. 693.—Caillot de Poncy e Ch. Livon: Sull'avvelenamento cianico con l'antimonio p. 695.—Locoq de Boisbaudran: Separazione del gallio p. 703.—L. F. Nilson: Sul torio metallico p. 727.—Idem: Determinazione dell'equivalente del torio p. 729.—A. Etard: Sulla benzilene ortotoluidina e la metilfenantridina p. 730.—Dehérein e Maquenne: Della riduzione dei nitrati nella terra arabile p. 732.—A. Ké mont: Studi chimici sulla barbabietola bianca di Silesia p. 760.—Klein: Sopra una modificazione da apportare all'enunciazione della legge dell'isomorfismo p. 781.—L. F. Nilson: Ricerche sulla Torite di Arendal p. 784.—A. Ré mont: Processo rapido per la determinazione dell'acido silicico nei legni p. 786.—I. Maurson ed F. Schlagdenhaffen: Nuove ricerche chimiche e fisiologiche su taluni liquidi organici p. 791.—F. Parmentier: Sopra un idrato di acido molibdico  $\text{MoO}_2\text{HO}$  p. 839.—P. Morgnerite-Delacharloty: Sulla trasformazione a freddo del sangue degli animali in ingrasso solido ed inodoro, a mezzo d'un nuovo solfato ferrico p. 841.—A. Etard ed L. Oliver: Sulla riduzione dei solfati per gli esseri viventi p. 846.—L. Henry: Sull'alcool allilico monoclorato  $\alpha\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2(\text{OH})$  e suoi derivati p. 849.—H. Leplay: Studi chimici sulle barbabietole di Silesia p. 861.—Dehérein e Maquenne: Sulla riduzione dei nitrati nella terra arabile p. 854.—V. Marcato: Fermentazione diretta della fecula. Meccanismo di questa metamorfosi p. 856.—H. Debray: Sulla riproduzione degli osmiuri d'Iridio p. 878.—H. Leplay: Studi chimici sulle barbabietole di Silesia p. 893.—H. Grandea: Sulla decomposizione dei fosfati ad alta temperatura pel solfato potassico p. 921.—H. Courtonne: Punto di solidificazione di diversi miscugli di nastalina e di acido stearico p. 922.—E. I. Maumené: Sull'enocianina p. 924.—A. Béchamp: Sulla causa dello sviluppo dell'ossigeno dall'acqua ossigenata con la fibrina—influenza dell'acido cianidrico sull'attività della fibrina p. 925.—Berthelot: Ricerche sull'ioduro di piombo p. 952.—Idem: Sulla decomposizione del cianogeno p. 955.—H. Leplay: Studi chimici sulle barbabietole di Silesia p. 963.—A. Ditté: Produzione per via secca di qualche uranato cristallizzato p. 988.—A. d. Fauconnier:

Sulla seconda anidride della mannite p. 991. — E. Reboul: Azione della trietilammina sulla tricloridrina simmetrica e sopra i due glicidi dicloridrici isomeri p. 993. — Dieulafoy: La litina, la stronziana, e l'acido borico nelle acque minerali di Contrexeville e di Schiuznach (Svizzera) p. 999. — P. Guyot: Esperiente sulla calcinazione dell'allunite in polvere destinata a la fabbricazione dell'allume e del solfato d'allumina p. 1001. — F. M. Raoult: Legge generale di congelazione dei solventi p. 1030. — H. Leplay: Studii chimici sul *mais* a differenti epoche di maturità p. 1033. — Aug. Houzeau: Sulla modificazione di talune processi d'analisi usati nei laboratori di stazioni agrarie ed osservatorii di meteorologia chimica p. 1064. — Bous singault: Ricerche sulla presenza di acido nitrico e di ammoniaca nelle acque e nella neve delle ghiacciaje delle Alpi p. 1121. — H. Leplay: Studii chimici sul *mais* a differente epoche della sua vegetazione p. 1133. — I. Riban: Sopra un metodo di trasformazione del fosfato tricalcico in composto clorato del fosforo p. 1160. — E. Luise: Sopra un nuovo idrocarburo p. 1163. — Lecoq de Boisbaudran: Separazione del gallio p. 1192. — N. Ioly: Nuovi studii tendenti a stabilire la vera natura della glarina o baregina ed il modo di formazione di questa sostanza nelle acque termali o solforose dei Pirinei p. 1194. — P. T. Cléné: Sul peso atomico dell'ittrio p. 1225. — H. Lepluy: Sul *mais* a differenti epoche della sua vegetazione p. 1262. — D. Gernez: Ricerche sulla durata della solidificazione dei corpi p. 1278. — A. Ditté: Sulla cristallizzazione dell'idrato di cloro p. 1283. — D. Konovloff: Sul cloruro di piro-solfurile p. 1284. — A. Renard: Sui prodotti della distillazione del colofane p. 1286. — Lecoq de Boisbaudran: Separazione del gallio p. 1332. — H. Leplay: Studii chimici sul *mais* a differenti epoche della sua vegetazione p. 1335. — Malland e Le Chatelié: Sulle pressioni istantanee prodotte durante la combustione dei miscugli gassosi. p. 1352. — Isambert: Sul bisolfidrato di ammoniaca p. 1355. — P. Cazevenue: Sopra un caso di isomeria fisica della canfora monoclorata p. 1358. — Plauchud: Sulla riduzione dei solfati nelle solforiere e sulla formazione dei solfuri metallici naturali p. 1363. — U. Gayon e G. Depetit: Sulla trasformazione dei nitrati in nitriti p. 1365. — G. Depetit: Sui principii tossici dei lucignoli commestibili p. 1367.

---

## Ossidazione dell'acido titanico:

di A. PICCINI (1).

---

In una nota preliminare (2) ho già accennato che il biossido di bario dà colle soluzioni solforiche di acido titanico un liquido giallo-rosso, dal quale sia l'ammoniaca in eccesso, che la potassa in difetto precipitano dai fiocchi giallognoli, che, essiccati all'aria, contengono ancora molta acqua e 4 p. di ossigeno aggiunto per 100 p. di acido titanico. Quantunque un tal rapporto si mantenesse costante in questi composti ottenuti in circostanze diverse mi riserbava di decidere se esso non fosse dovuto alla scomposizione di prodotti più ossigenati, e gli esperimenti che ho eseguiti, e che sono per descrivere, sembrano confermare una tale ipotesi.

Ho preparato l'acido titanico con due metodi diversi. Ho fuso il rutilo con bisolfato potassico, ho ripreso con acqua fredda la massa polverizzata e precipitato all'ebollizione l'acido titanico in corrente d'idrogeno solforato; ho fuso nuovamente il prodotto ottenuto con bisolfato di potassa e ho ripetuto lo stesso trattamento per separare le piccolissime quantità di ferro, che ancora conteneva ed ho avuto così un prodotto bianchissimo, che rimaneva tale anche dopo la calcinazione. All'analisi non ha dato tracce di ferro o di altri metalli precipitabili dagli alcali: conteneva 99,75 % di  $TiO_2$ . Altro materiale purissimo ho avuto decomponendo con acqua fredda il tetracloruro di titanio (purificato per distillazione frazionata, e bollente tra  $135,5-136^\circ$  sotto la pressione di mm.765) e precipitando la soluzione con leggerissimo eccesso di ammoniaca. L'acido titanico così

(1) Il sig. Wellen di Darmstadt con una nota arrivata il primo di novembre 1882 alla Società Chimica di Berlino (Berl. Ber. XV, 2599) annunzia di aver ottenuto, per azione dell'acqua ossigenata sull'acido titanico, un perossido a cui dà la formola *probabile*  $TiO_3$ . Tengo a far sapere che la presente mia memoria stata presentata fino dal 25 giugno 1882 all'accademia dei Lincei è già da qualche mese stampata per gli Atti. »

(2) R. Accademia de' Lincei, serie 3<sup>a</sup>. Transunti, seduta del 5 marzo 1882.

ottenuto era pure bianchissimo, anche dopo la calcinazione, e dava 99,82 di  $\text{TiO}_2$ .

L'acido titanico veniva sempre sciolto nell'acido solforico a freddo od a caldo, secondo il metodo di preparazione con cui era stato ottenuto, e la soluzione veniva digerita a freddo con biossido di bario, ottenuto secondo la indicazione del Brodie (1) e perfettamente bianco e cristallino, finchè col reattivo di Barreswill mostrasse di contenere acqua ossigenata. Il liquido divenuto fortemente colorato in rosso lasciava deporre il solfato di bario, che si poteva completamente separare alla prima filtrazione, e precipitato incompletamente con soluzione (1 : 10) di potassa all'alcool dava dei fiocchi giallognoli (A), che, lavati ed essiccati si mostravano di un colore giallo d'uovo. Separati questi col filtro si poteva, aggiungendo nuova potassa, ottenere dalla soluzione primitiva rimasta ancora molto colorata un altro precipitato (B) pure fioccoso che dopo l'essiccamento costituiva una polvere di un colore giallo chiaro con una punta di verdognolo. Questi due precipitati si possono distinguere facilmente ad occhio e l'analisi quantitativa rivela in loro una differente composizione: però tanto essi quanto quelli che saranno descritti fra breve presentano le stesse reazioni. Contengono acqua, acido titanico con eccesso di ossigeno e piccole quantità di sali che erano sciolti nel liquido in cui si sono formati e che i lavaggi tolgono difficilmente.

Scaldati si decolorano, perdono acqua ed ossigeno e si trasformano in acido titanico; bolliti lungamente con acqua sviluppano ossigeno e lasciano una polvere bianca. Si sciolgono nell'acido solforico e nitrico dando soluzioni che ricordano quelle del bicromato potassico; si sciolgono pure nell'acido cloridrico, sviluppando cloro. L'acido fluoridrico invece dà un liquido scolorato, nel quale si può dimostrare la presenza dell'acqua ossigenata. Le soluzioni solforiche si possono concentrare per lento svaporamento, ma a un certo punto comincia a svolgersi ossigeno e il colore va a mano a mano diminuendo finchè dopo qualche mese rimane una massa gelatinosa bianca. Danno col fluoridrato potassico un precipitato bianco, cristallino, di fluotitanato potassico normale e il liquido filtrato contiene acqua ossigenata. Col fosfato disodico quando non sieno troppo acide, danno un precipitato voluminoso di color giallognolo, che, lavato e sciolto in acido nitrico dà la reazione dell'acido fosforico. Decompongono gli ioduri alcalini, liberando l'iodio, ossidano i sali ferrosi e decolorano il permanganato potassico con sviluppo di ossigeno.

(1) Ann. Chem. Pharm. III, Suppl. Band. 204.

Nello studio di queste sostanze ho avuto specialmente in mira la determinazione del rapporto tra l'ossigeno aggiunto e l'acido titanico: e d'altra la loro facile alterabilità non permetteva spesso di fare l'analisi in condizioni tali da poter tener conto dell'acqua. Seccate all'aria ne ritengono ancora una quantità grandissima; nel vuoto perdono acqua ed alcune anche ossigeno e, almeno in certi casi, sembra che la decomposizione si arresti ad un limite fisso. Tre sono stati i metodi da me impiegati per determinare il detto rapporto. Il primo consiste nel far la soluzione solforica del prodotto da studiarsi, decolorarla col permanganato potassico, diluire in seguito il liquido e sottoporlo all'ebollizione per precipitare l'acido titanico; il secondo nel decolorare la soluzione solforica con una quantità nota di solfato ferroso-ammonico, determinare col permanganato l'ossido ferroso rimasto e precipitare l'acido titanico all'ebollizione dal liquido diluito al quale si aggiunge ogni tanto dell'acido solforoso (1) in in modo che se ne senta sempre e marcatamente l'odore: se in questa prima operazione l'acido titanico non viene perfettamente bianco si scioglie nel bisolfato potassico fuso; si riprende con acqua fredda la massa raffreddata ed aggiungendo ancora acido solforoso si fa bollire il liquido e si precipita così un'altra volta. È inutile il dire, che i liquidi dai quali si era separato l'acido titanico venivano diluiti molto con acqua e sottoposti di nuovo all'ebollizione per accertarsi che la precipitazione era stata completa. Il terzo metodo che è il più elegante e il più diretto si pratica collocando una navicella contenente la sostanza pesata in un tubo infusibile connesso colla pompa di Sprengel; si fa il vuoto, si scalda forte e si raccoglie in una campanella graduata l'ossigeno, che viene poi assorbito col pirrogallato potassico; nella navicella rimane l'acido che si calcina e si pesa. Questi tre metodi si sono mostrati, come vedremo più avanti, concordantissimi tra di loro.

Il precipitato A lavato, ancora umido, venne sciolto in acido solforico diluito e freddo e la soluzione decolorata con permanganato potassico  $\frac{N}{20}$ .

Questo reattivo si comporta con tali sostanze come con l'acqua ossigenata, e quindi l'ossigeno che egli cede è precisamente eguale a quello che si è aggiunto all'acido titanico.

(1) Aggiungendo acido solforoso si riproduce un color giallo simile a quello che ha la soluzione primitiva diluita e dovuto al solfito ferrico; l'eccesso del reattivo e il calore lo fa scomparire.

Permanganato  $\frac{N}{20}$  cc. 7,69 (O=0,0318) per gr. 0,0721 di  $TiO_2$

	trovato	calcolato per $4TiO_2+O$ (1)
Per 100 p. di $TiO_2$	O=5,12	5,00

Lo stesso precipitato dopo completa essiccazione dette risultati diversi :

I. Permanganato  $\frac{N}{20}$  cc. 29,5 (O=0,01180) per gr. 0,2909 di  $TiO_2$

II.                   "   " 18,5 (O=0,00740)   "   " 0,1813   "

III.                  "   " 17,0 (O=0,0068)   "   " 0,1703   "

	trovato	calcolato per $5TiO_2+O$
--	---------	--------------------------

I	II	III	media
---	----	-----	-------

Per 100 p. di $TiO_2$	O=4,05	4,08	3,99	4,04	4,00
-----------------------	--------	------	------	------	------

Il precipitato B appena seccato tra carta dette i seguenti risultati :

Permanganato  $\frac{N}{20}$  cc. 48 (O=0,0336) per gr. 0,3362

	trovato	calcolato per $2TiO_2+O$
Per 100 p. di $TiO_2$	O=9,99	10

Se invece di decomporre parzialmente la soluzione giallo-rosso primitivo si aggiunge subito la quantità voluta di potassa si ottiene un precipitato C che dopo il lavaggio e l'essiccazione somiglia molto a B. La I analisi è stata fatta sul precipitato lavato ma ancora umido, la II appena compiuta l'essiccazione all'aria.

I. Permanganato  $\frac{N}{20}$  cc. 46,8 (O=0,01872) per gr. 0,1810 di  $TiO_2$

II.                   "   " 98,4 (O=0,03936)   "   " 0,4190   "

	trovato	calcolato per $2TiO_2+O$
--	---------	--------------------------

I	II	media
---	----	-------

Per 100 p. di $TiO_2$	O=10,3	9,4	9,88	10
-----------------------	--------	-----	------	----

I. Gr. 4,4470 di questo composto perfettamente seccato all'aria perdettero nel vuoto in 6 giorni gr. 0,9363 vale a dire il 21,05 %; il peso rimase poi costante. La polvere era sempre gialla ed apparentemente sembrava inalterata. All'analisi però dette risultati differenti.

Gr. 0,7525 di sostanza sciolti in acido solforico decolorarono di

(1) Adotto provvisoriamente il numero 48 per peso atomico del titanio. Però variando esso, secondo i vari autori, da 48 a 56 mi sono proposto di determinarlo di nuovo servendomi di metodi diversi da quelli fin qui impiegati; e fra questi anche dell'analisi del fluotitanato potassico normale.

permanganato  $\frac{N}{20}$  cc. 81,6 ( $O=0,03264$ ) e dettero gr. 0,4978 di  $TiO_2$ .

II. Una quantità non pesata di questa stessa sostanza sviluppò cc. 26,1 di ossigeno a  $17^{\circ},6$  e a una pressione di mm.662—137mm., lasciando gr. 0,4468 di  $TiO_2$  perfettamente bianco.

	trovato	calcolato per $3TiO_2+O$	
	I	II	media
Per 100 p. $TiO_2$	$O=6,58$	6,30	6,44
			6,64

Calcolando la prima analisi si trova un perfetto accordo colla formula  $3TiO_2+O+6H_2O$ .

		calcolato	trovato
$3TiO_2$	240	65,93	66,15
O	16	4,59	4,84
$6H_2O$	108	29,68	
	<hr/>	<hr/>	
	364	100,00	

Se per precipitare completamente la soluzione giallo-rossa primitiva si adopera ammoniacca invece di potassa si ottiene un precipitato che somiglia a C. Analizzato ancora umido, ma perfettamente lavato, ha dato i seguenti risultati:

Permanganato  $\frac{N}{20}$  cc. 36,13 ( $O=0,01546$ ) per gr. 0,1434 di  $TiO_2$

	trovato	calcolato per $2TiO_2+O$
Per 100 p. di $TiO_2$ ossigeno =	10,08	10

Seccato e conservato per un mese tra carta ha perduto la metà del suo ossigeno:

Permanganato  $\frac{N}{10}$  cc 27 ( $O=0,0216$ ) per gr. 0,4220 di  $TiO_2$

	trovato	calcolato per $4TiO_2+O$
Per 100 p. di $TiO_2$ ossigeno=	5,11	5,00

Ho fatto un'altra preparazione impiegando un fortissimo eccesso di ammoniacca e par che la decomposizione in questo modo si acceleri. Sciolsi nell'acido solforico una parte del precipitato dopo averlo lavato completamente: della soluzione feci due parti eguali, nell'una delle quali determinai l'ossigeno aggiungendo solfato ferroso e nell'altra nel solito modo.

I. Gr. 0,7392 di solfato ferrosoammonico decolorano la soluzione e 12,5 cc. di permanganato  $\frac{N}{20}$  per gr. 0,1930 di  $TiO_2$ .

II. Permanganato  $\frac{N}{20}$  cc. 25,3 ( $O=0,01012$ ) per gr. 0,1915 di  $TiO_2$ .

	trovato		calcolato per $4\text{TiO}_2 + \text{O}$	
	I	II	media	
Per 100 p. di $\text{TiO}_2$	$\text{O} = 5,22$	5,28	5,25	5,00
Questo stesso composto seccato fra carta dette i risultati seguenti:				
I. Permanganato	$\frac{\text{N}}{20}$	cc. 26,6	$(\text{O} = 0,01064)$ per gr. 0,2607 di $\text{TiO}_2$ .	
II.		60,5	$(\text{O} = 0,0242)$	0,5949
	trovato		calcolato per $5\text{TiO}_2 + \text{O}$	
	I	II	media	
Per 100 p. di $\text{TiO}_2$	$\text{O} = 4,08$	4,06	4,07	4,00

Volli tentare di aggiungere ancora più ossigeno all'acido titanico e perciò provai a trattare un'altra volta con biossido di bario la soluzione solforica di C, ma lo riottenni inalterato, per cui dovetti concludere che con tal modo non si può giungere a fissare in un composto solido più di 10 p. di ossigeno per 100 p. di acido titanico. Restava a vedere se in soluzione le cose procedessero diversamente. Mi preparai perciò l'acqua ossigenata purissima secondo le indicazioni del Thomsen (1) e la feci sgocciolare in una soluzione solforica di acido titanico; comparve subito il noto colore e presto si fece così intenso che non si poteva avvertire alcun cambiamento prodotto dall'aggiunta del reattivo. Prendeva allora di tanto in tanto con un tubo affilato una goccia del liquido, la distendeva sopra un piattino di porcellana e la toccava con una becchettina bagnata di soluzione diluita di bicromato potassico. Quando sulla goccia appariva una nubecola azzurrognola, molto fuggevole, cessava d'aggiungere acqua ossigenata. Questa titolazione riesce sulle prime alquanto difficile, ma presto si acquista la necessaria sicurezza e l'occhio si abitua a vedere il fenomeno della colorazione anche quando non vi è che piccolissima quantità d'acqua ossigenata nel liquido. Del resto non sarebbe facile il sostituire un altro indicatore perchè queste soluzioni rosse si comportano cogli ioduri, coi sali tallosi ecc. precisamente come l'acqua ossigenata.

L'esperienze furono fatte con acqua ossigenata di diverse concentrazioni; il titolo di questa era preso col permanganato potassico prima e dopo l'operazione, e si adottava la media dei numeri ottenuti, che in verità non differiva dai singoli se non per i consueti errori d'analisi. La soluzione d'acido titanico adoperata in tutte le esperienze conteneva gr. 0,2359 di  $\text{TiO}_2$  per litro.

In queste operazioni l'acqua ossigenata avea per ogni cc. gr. 0,00119 di ossigeno cedibile:

(1) Berl. Ber. VII—74.



I. CC. 15 di soluzione ( $\text{TiO}_2 = \text{gr.} 0,35385$ ) vollero cc. 59,5 di  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O} = 0,070805$ ).

II. CC. 15 di soluz. ( $\text{TiO}_2 = \text{gr.} 0,35385$ ) vollero cc. 60,1 di  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O} = 0,071519$ ).

In quest'altre esperienze l'acqua ossigenata aveva per ogni cc. gr. 0,0008 di ossigeno cedibile.

III. CC. di soluz. ( $\text{TiO}_2 = \text{gr.} 0,25949$ ) vollero di  $\text{H}_2\text{O}_2$  cc. 65,8 ( $\text{O} = 0,052640$ ).

IV. CC. di soluz. ( $\text{TiO}_2 = \text{gr.} 0,25949$ ) vollero di  $\text{H}_2\text{O}_2$  cc. 65,5 ( $\text{O} = 0,05240$ ).

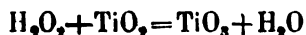
	trovato				calcolato per $\text{TiO}_2 + \text{O}$	
	I	II	III	IV	media	
Per 100 p. $\text{TiO}_2$ , $\text{O} = 20,0$	20,23	20,28	20,19	20,17	20,00	

Nelle prime esperienze fatte per provare il metodo aveva ottenuto 21,8; 21,5; 20,9, numeri, che, sebbene poco esatti, mostravano già la direzione del fenomeno.

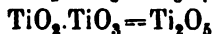
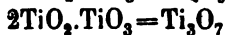
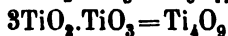
E a questo termine fisso non solo si giunge colle soluzioni solforiche di acido titanico, ma anche con quelle dei precipitati gialli sopra descritti. Cito ad esempio la determinazione fatta col precipitato che dette il rapporto  $3\text{TiO}_2 + \text{O}$ . Una porzione di esso sciolta in acido solforico volle cc. 36,1 d'acqua ossigenata (contenente gr. 0,002 di ossigeno disponibile per cc.) per dare la reazione col bicromato potassico; il liquido rosso, diluito scolorato con acido solforoso e sottoposto all'ebollizione fece precipitare gr. 0,5207 di acido titanico.

Sapendo che per 100 p. di questo la soluzione primitiva conteneva 6,64 (calcolato per  $3\text{TiO}_2 + \text{O}$ ) di ossigeno aggiunto si può facilmente calcolare che l'acqua ossigenata allora soltanto si è resa visibile quando per 100 p. di acido titanico furon aggiunti 20,46 di ossigeno, mentre la teoria per  $\text{TiO}_2 + \text{O}$  vorrebbe 20,0.

Resta adunque stabilito che il termine della reazione è fisso, e se il bicromato ci rivela sempre l'acqua ossigenata libera (il che non è contraddetto da alcun fatto) si deve ritenere che prima di questo termine essa si trova nel liquido in qualche modo unita all'acido titanico, che ne nasconde alcune proprietà. Non è facile indovinare la natura di tale unione, nè il decidere se si tratti qui d'addizione o d'ossidazione vera e propria; basti l'aver messo in chiaro che c'è una fermata costante. Se, come modo di scrittura vogliamo rappresentare la reazione così:



potremo, astrazion fatta dall'acqua, dare ai composti sopra accennati le formole seguenti:



nelle quali comparisce sempre il  $\text{TiO}_3$ , che potremo chiamare acido pertitanico come si chiama acido perchromico quello segnalato dal Barreswill. Il colore dei nostri liquidi che ricorda quello dell'acido cromico e dei bicromani, le relazioni che passano tra il sesquiossido di titanio cristallizzato e quello di cromo e fra il colore delle loro soluzioni non sono forse del tutto casuali. Del resto non ci sono neppure prove sufficienti per riguardare queste azioni chimiche come semplici addizioni; si sa, è vero, che l'acqua ossigenata tende a sommarsi con alcuni acidi ed a ciò anzi si crede dovuta la sua maggiore stabilità in soluzione acida, ma si sa ancora che in questi casi l'aggiunta di alcali serve a liberarla di nuovo e renderle la sua facile alterabilità: nel caso nostro invece si è potuto separare cogli alcali l'acido ossigenato in diversi gradi, alcuni dei quali relativamente stabili ( $5\text{TiO}_2 + \text{O}$ ;  $3\text{TiO}_2 + \text{O}$ ) con colore e proprietà diverse. Nè si creda che il comportamento col permanganato potassico parli assolutamente in favore dell'addizione, giacchè anche le soluzioni acide di biossido di bario anidro (ottenuto a una temperatura alla quale si decompongono alcuni protossidi) si comportano come l'acqua ossigenata, la quale, in questo caso, deve ritenersi evidentemente come un *prodotto* e non come un *edotto*. Ci troviamo quindi in presenza di fenomeni intermedi, che sfuggono pur troppo a una completa investigazione.

Comunque sia resta dimostrato:

che l'acqua ossigenata non si può riconoscere col bicromato potassico nelle soluzioni d'acido titanico se non dopo averne impiegata la quantità voluta da  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ ;

che da questa soluzione si possono, aggiungendo più o meno alcali, ottenere delle sostanze solide colorate, nelle quali, per quanto si lascino studiare con difficoltà, è stata dimostrata la presenza di una maggiore o minore quantità di ossigeno aggiunto o in qualsiasi modo combinato all'acido titanico.

È questo il primo caso, (se si eccettuano gli esperimenti poco concordanti sul cerio) in cui si è tentato di ottenere dagli elementi del gruppo IV del sistema di Mendelejeff ossidi superiori alla forma  $\text{RO}_2$ . Che questi dovessero essere instabili e che il più alto di

loro, il  $\text{TiO}_3$  (quando ne sia accertata l'esistenza), debba possedere proprietà molto diverse dagli acidi della forma  $\text{RO}_3$ , poteva prevedersi dalla posizione che il titanio occupa nella serie 3<sup>a</sup> del sistema periodico :

.....Ti, V, Cr

vale a dire che per arrivare al cromo si deve passare per il vanadio la cui forma superiore d'ossidazione fin qui conosciuta è capace di dar sali è  $\text{V}_2\text{O}_5$ . È noto che i vanadati si colorano in rosso anche essi coll'acqua ossigenata ; lo studio di questa reazione rivelerà forse l'esistenza dei perossidi più stabili di quelli di titanio e si avrà così il passaggio da questo al cromo.

#### **Distillazione secca del bibromoanisato sodico:**

**di L. BALBIANO.**

Dall'acido anisico si possono ottenere quattro acidi bibromurati isomeri derivanti dalle diverse posizioni dei due atomi di bromo nella molecola, e di questi quattro isomeri finora ne è conosciuto uno solo, preparato da Reinecke (1) bromurando direttamente l'acido anisico.

L'anno passato facevo intraprendere dal Dottor. Crespi (2) lo studio di quest'acido, modificandone un pò il metodo di preparazione, nell'intento di osservare se nell'azione del bromo si produceva un solo acido bibromurato, ovvero una mescolanza di un qualche altro isomero. I fatti osservati dal Crespi lo condussero ad accertare la formazione di un solo acido bibromoanisico identico a quello di Reinecke e ne descrisse alcuni sali e l'etere etilico.

Al fine di indagare la costituzione di quest'acido intrapresi lo studio della reazione che succede, quando si porti a temperatura elevata una mescolanza intima di bibromoanisato sodico e di ossido calcico. Questa reazione pirogenica, come si sa, in molti casi dà luogo alla decomposizione del gruppo carbossile e svolgendone l'anidride carbonica, lascia l'idrogeno attaccato al nucleo della benzina generando dei fenoli. Però in acidi bromurati la reazione è molto più complessa, non producendosi, che in pochi casi, dei fenoli bro-

(1) Zeitschrif. fur chem. 1866.

(2) Gazz. chim. Ital. 1881.

murati, e questo modo regolare di decomposizione si effettua specialmente quando l'ossidrile fenico ed il carbossile occupano la posizione orto (1.2).

L'acido anisico è un paraderivato, quindi a priori si può dubitare dell'andamento regolare della decomposizione, tanto più che già Salkowski (1) non potè ottenere dall'acido monobromoanisico il corrispondente bromoanisolo in quantità tale da studiarlo. Speravo tuttavia di avere fra i prodotti di decomposizione, composti che mi permettessero di fare qualche supposizione sulla posizione dei due atomi di bromo, ed è per questa ragione che mi occupai di detta reazione pirogenica.

L'acido bibromoanisico adoperato venne preparato nel modo descritto dal Crespi, e separato mediante il sale sodico, dal composto monobromurato. Mi assicurai della purezza di questo sale determinandone il sodio in due posizioni limiti.

I primi cristalli depositati nel frazionamento contenevano 7,04 % di sodio. Teoria 6,92.

Gli ultimi cristalli aghiformi, ottenuti prima di una forte concentrazione delle acque madri contenenti il monobromoanisato, diedero Na % 7,02.

La distillazione secca si compie nel modo seguente.

In piccole stortine di vetro s'introduce, a porzioni di 10 gr. una mescolanza ben intima di 5 gr. di sale sodico ben disseccato e di 5 gr. calce anidra dal marmo, indi si connette la stortina ad una lunga canna di vetro a pareti sottili che termina in una boccia mantenuta fredda con ghiaccio.

La stortina si riscalda lentamente in un bagno di rena o meglio di limatura di ferro. Portata la mescolanza ad un certo grado di temperatura, la reazione avviene violenta; la massa si fa incandescente carbonizzandosi, si svolgono dei densi fumi bianchi e distillano poche gocce di un liquido un pò giallo, che si condensa subito nel collo delle stortine e nella canna annessa. Anche regolando la fiamma della lampada in modo da avere un riscaldamento lentissimo la reazione si compie violenta coll'incandescenza della mescolanza.

Ottenni così una sostanza leggermente giallognola, confusamente cristallizzata e di un'aspetto butirroso per un pò di sostanza liquida mescolata. La rendita di questa sostanza non è molto soddisfacente; in diverse operazioni fatte in condizioni di temperatura un pò differenti (e nelle quali non notai gran divergenza nella quantità di

(1) Berich. deutsch. chem. Gesell. 7.

prodotto) oscillò fra il 10 o 12 per cento del bibromoanisato adoperato.

La sostanza cristallina viene sciolta nell'etere e la soluzione eterea agitata ripetutamente con una soluzione acquosa non troppo concentrata di idrato sodico. Separato l'etere con un'imbuto a chavetta e distillato a secco, il residuo si cristallizza dall'alcole frazionandolo in diverse porzioni che presentano tutte lo stesso punto di fusione ( $91^{\circ}$ - $92^{\circ}$ ) e lo stesso aspetto fisico. Riunite queste frazioni si cristallizzano ancora una volta dall'alcole ed i cristalli ottenuti si asciugano fra carta e si disseccano nel vuoto sull'acido solforico.

Le ultime acque madri alcooliche riunite, trattate con acqua, depositano una sostanza liquida un po' giallastra, che si raccoglie al fondo del recipiente. La quantità di questo prodotto greggio è così piccola che rende impossibile un'ulteriore purificazione.

Il composto cristallino è un prodotto bromurato e dà all'analisi i seguenti risultati.

I. gr.0,6523 di sostanza diedero gr.0,7972 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1491 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. gr.0,2842 di sostanza diedero gr.0,3493 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,0732 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. gr.0,201 di sostanza bruciata con calce richiese cc. 12,6 di soluzione normale d'argento.

IV. gr.0,1356 di sostanza bruciata con calce richiese cc. 8,5 di soluzione normale d'argento.

Da questi dati si calcola su 100 parti:

	I	II	III	IV
C	33,32	33,49		
H	2,52	2,86		
Br			50,14	50,14

La formola più semplice che si può dedurre da questi risultati analitici è  $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_3$  che richiede in 100 parti:

$$\text{C} = 33,33$$

$$\text{H} = 2,46$$

$$\text{Br} = 49,38$$

Questa sostanza cristallizza dall'alcole in piccoli aghetti bianchi splendenti, insolubili nell'acqua tanto a freddo come a caldo; nell'acqua bollente fonde e si raccoglie in fondo del tubetto in cui si fa l'esperienza; si scioglie bene nell'alcool caldo e nell'etere. Le soluzioni acquose degli idrati alcalini a freddo non la sciolgono, con lunga ebollizione si ha soluzione e col raffreddamento non si depone più alcuna sostanza. Fonde alla temperatura corretta di  $91^{\circ}$ ,5- $92^{\circ}$ .

Il fatto di sciogliersi a caldo nelle soluzioni di idrato sodico o potassico, ed il punto di fusione poco elevato, mi fece nascere il dubbio d'avere fra le mani l'etere di un'acido bromurato; tanto più che la sua composizione concorda con quella dell'etere metilico d'un acido bibromoanisico rappresentato appunto dalla formola bruta  $C_8H_5Br_2O_3$ , prima dedotta.

Per dimostrarlo saponifico la sostanza facendola bollire a ricadere con una soluzione alcoolica di idrato potassico. Sospendo l'ebollizione quando una piccola quantità di liquido non s'intorbida più coll'aggiunta di acqua ciò che succede dopo un 10 o 15 minuti di bollitura. Evaporo l'alcool a bagno maria ed il residuo secco ripiglio con acqua e nella soluzione limpida precipito con acido cloridrico diluito l'acido libero che estraggo con etere. Il residuo cristallino della distillazione dell'etere ricristallizzo dall'alcole bollente, ed ottengo col raffreddamento del sciogliente l'acido ben cristallizzato, in piccoli aghi splendenti insolubili nell'acqua, che asciugato fra carta e disseccato nel vuoto sull'acido solforico, contiene la quantità di bromo richiesta dall'acido bibromoanisico.

Difatti.

gr.0,1648 di sostanza bruciata con calce, richiesero cc. 10,58 di soluzione normale di argento.

	trovato	calcolato per $C_8H_5Br_2O_3$
Br %	51,35	51,61

Il punto di fusione di quest'acido è situato alla temperatura corretta di  $213^{\circ}$ - $214^{\circ}$  concordante con quello trovato dal Crespi, per l'acido bibromoanisico.

Per meglio cristallizzarlo ne preparo il sale baritico, sciogliendo, l'acido nell'ammoniaca e trattando poscia la soluzione con cloruro baritico precipito il bibromoanisato di bario, che lavato con acqua fredda fino a completa eliminazione di cloruri, sciolgo nell'acqua bollente. Col raffreddamento si depone il sale ben cristallizzato in begli aghi bianchi che asciugati fra carta vengono disseccati a  $130^{\circ}$ - $140^{\circ}$  per determinare l'acqua di cristallizzazione.

gr.0,5965 di sale cristallizzato perdono gr.0,0593 di  $H_2O$  a  $140^{\circ}$ .

gr.0,5222 di sale secco danno gr.0,1635 di  $BaSO_4$ .

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_8H_5Br_2O_3)_2 Ba 4 \frac{1}{2} H_2O$
$H_2O$	9,9	9,68
Ba	18,38	per $(C_8H_5Br_2O_3)_2 Ba$ 18,14.

Questo sale baritico contiene anche  $4 \frac{1}{2}$  molecole di acqua di

cristallizzazione come quello dell'acido bibromoanisico di Reinecke e Crespi.

La sostanza quindi, ottenuta nella distillazione secca del bibromoanisato sodico con calce è nient'altro che l'etere metilico dell'acido bibromoanisico ordinario.

L'acqua alcalina che ha servito a lavare la soluzione eterea della sostanza greggia viene decomposta con acido cloridrico e la soluzione divenuta lattiginosa agitata diverse volte con etere. Distillato l'etere, rimane un piccolo residuo catramoso di forte odore fenico, dal quale non ho potuto estrarre nulla di definito.

#### *Acido bibromoparaossibenzoico.*

Il residuo carbonioso rimasto nelle stortine viene lisciviato con una gran quantità di acqua bollente la soluzione evaporata a piccolo volume e trattata con acido cloridrico.

L'aggiunta dell'acido fa precipitare una sostanza fioccosa che viene estratta con etere e ricristallizzata dall'alcole a 60 %. Si ottiene una sostanza contenente bromo, cristallizzata in begli aghi leggermente colorati in giallognolo, che vengono ancora ricristallizzati una volta dall'alcole acquoso, quindi asciugati fra carta e disseccati nel vuoto sull'acido solforico.

All'analisi diede il seguente risultato.

gr.0,3835 di sostanza diedero gr.0,3997 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,0571 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

gr.0,2284 di sostanza bruciati con Ca O richiesero CC. 15,2 di soluzione normale d'argento ossia in 100 parti.

$\text{C} = 23,49 \quad \text{H} = 1,60 \quad \text{Br} = 53,23.$

Un composto rappresentato dalla formola  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$  richiede

$\text{C} = 28,37 \quad \text{H} = 1,68 \quad \text{Br} = 54,05.$

La composizione di questa sostanza e la sua funzione acida, mi fecero supporre non fosse altro che un'acido bibromossibenzoico e per comprovarlo lo sottoposi all'idrogenazione.

L'operazione viene condotta a questo modo.

Sciolto l'acido bromurato nell'alcole tepido si acidula la soluzione con piccola quantità d'acido cloridrico fumante e poco alla volta si aggiunge dell'amalgama di sodio all'1 %, mantenendo sempre acido il liquido e riscaldando leggermente. Si sospende l'azione dell'idrogeno, quando una porzione del liquido non s'intorbidisce più coll'aggiunta di acqua, onde evitare un'azione più profonda dell'idrogeno.

Si tratta l'intera massa del liquido con egual volume d'acqua e si distilla l'alcool; il residuo acquoso si agita diverse volte con etere.

Distillato l'etere rimane un residuo solido cristallino colorato in bruno da sostanze resinose. Si ridiscioglie a freddo con soluzione diluita di carbonato sodico, e la soluzione filtrata dalla materia resinosa si agita con etere fino a tanto che l'etere sia affatto scolorito; indi si decompone con acido cloridrico e si estrae l'acido libero con etere. Si ottiene così cristallizzato in aghi però non completamente bianchi.

Quest'acido si scioglie poco nell'acqua fredda, assai più nella calda e la soluzione acquosa dà col cloruro ferrico un precipitato giallo rossastro, carattere dell'acido paraossibenzoico. Fonde alla temperatura corretta di  $211^{\circ}$ - $213^{\circ}$  ed è solubile nell'alcool e nell'etere. Il punto di fusione dell'acido paraossibenico è situato a  $208^{\circ}$ - $210^{\circ}$  (non corretto).

Ne preparai il sale baritico sciogliendolo nell'idrato di bario a freddo e precipitando il leggero eccesso di barite con anidride carbonica a caldo. La soluzione del sale convenientemente concentrata lo lascia depositare col raffreddamento in fini aghi lucenti, molto solubili nell'acqua, anche a freddo.

Di questo sale ne determinai l'acqua di cristallizzazione e la quantità di bario.

gr.0,582 di sale asciugato fra carta perdonò a  $130^{\circ}$  gr.0,028 di  $H_2O$ .

gr.0,554 di sale secco danno gr.0,3182 di  $Ba SO_4$ .

Ossia in 100 parti.

	trovato	calcolato per $(C_7H_5O_2)_2 Ba, H_2O$
$H_2O$	4,81	4,19
$Ba$	33,75	33,33

Secondo Barth e Hlasiwetz il paraossibenzoato baritico quando cristallizza in aghi contiene una molecola sola di acqua di cristallizzazione.

Ho così stabilito che l'acido bromurato è veramente l'acido bibromoparaossibenzoico.

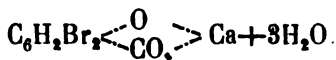
Quest'acido cristallizza dall'alcole acquoso in begli aghi bianchi, splendenti della lunghezza di 5 a 6 millimetri, quasi insolubili nell'acqua bollente, solubili nell'etere, nell'alcole tanto concentrato che diluito. La soluzione nell'alcool diluito dà col cloruro ferrico un precipitato giallo rossastro. Fonde alla temperatura di  $266^{\circ}$ - $268^{\circ}$  componendosi, sublima però a temperatura inferiore.



La quantità di acido bibromoparossibenzoico ottenuta ammonta appena al 4 o 5 % del bibromoanisato impiegato.

Questo è il primo degli acidi bibromoparossibenzoici preparato, non essendosi finora potuto avere questi derivati per bromurazione diretta dell'acido parossibenzoico; in detta reazione si forma il tri-bromofenolo.

Sale calcico



Si ottiene sciogliendo l'acido in un leggero eccesso di acqua di calce, favorendo la soluzione con leggero riscaldamento, indi precipitando l'eccesso di calce con  $\text{CO}_2$  a caldo. La soluzione concentrata deposita il sale sotto forma di piccole tavole solubilissime nell'acqua fredda, e quasi insolubili nell'alcole.

All'analisi dà il risultato seguente:

gr.0,434 di sale asciugato fra carta perdono a  $140^\circ$  gr.0,0581 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

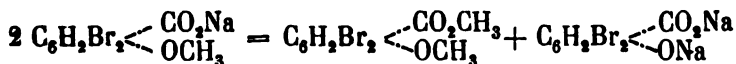
gr.0,3759 di sale secco danno gr.0,1556 di  $\text{CaSO}_4$ .

Ossia in 100 parti.

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2 \end{array} \text{Ca}, 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	13,38	13,91
		calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2 \end{array} \text{Ca}$
Ca	12,15	11,97

Nelle ultime acque madri alcooliche dell'acido bibromoparossibenzoico rimane una piccolissima quantità di una sostanza acida che si deposita, coll'evaporazione del sciogliente, sotto forma di una polvere bianca microcristallina, che ricristallizzata dall'etere si può ottenere in piccoli aghi i quali alla temperatura di  $235^\circ$  anneriscono e a  $259^\circ$  fondono decomponendosi. La soluzione nell'alcole acquoso a caldo non dà nè colorazione nè precipitato col cloruro ferrico. La piccola quantità di prodotto m'impedì un'ulteriore studio.

La distillazione secca del bibromoanisato sodico con calce dà dunque origine all'etere metilico dell'acido bibromoanisico e ad un acido bibromoparossibenzoico, reazione che rappresento coll'equazione seguente:

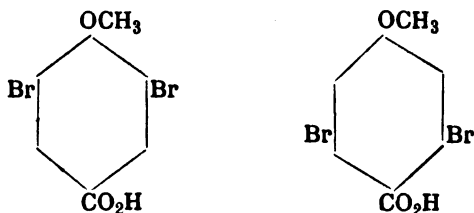


Un primo fatto che posso dedurre dalle esperienze descritte è che in questa reazione pirogenica i due atomi di bromo ed i due

gruppi  $\text{OCH}_3$  e  $\text{CO}_2\text{H}$  contenuti nella molecola dell'acido bibromo-anisico non subiscono alcuna trasposizione, perchè il bibromoanisato metilico risultante dalla saponificazione lo stesso acido bibromo-anisico dal quale sono partito, e l'acido bibromurato nuovo corrisponde all'acido parossibenzoico.

In un lavoro recente G. Goldschmiedt e I. Herzig (1) nell'intento di provare se nella distillazione secca dei sali calcici degli acidi ossibenzoici isomeri, si forma il diossibenzofenone si occupano pure della distillazione secca dell'anisato calcico ed ottengono fra i prodotti di decomposizione pirogenica di quest'ultimo, fenolo, anisolo, anisato metilico, acido salicilico e l'acido  $\alpha$  ossisofalico.

Paragonando i prodotti ottenuti nelle due reazioni, si può arguire, che quando la molecola dell'acido anisico non contiene due di bromo la trasposizione dei due gruppi  $\text{OCH}_3$  e  $\text{CO}_2\text{H}$  ha luogo, formandosi l'acido salicilico; mentre che questa trasposizione non ha più luogo quando contiene bromo. Quest'impedimento di trasposizione può forse dipendere dalla posizione dei due atomi di bromo nella molecola, che si trovino cioè in posizione orto rispetto ai gruppi  $\text{OCH}_3$  e  $\text{COOH}$ , ed allora l'acido bibromoanisico potrebbe essere rappresentato da una delle due formole seguenti:



Se il materiale del mio laboratorio me lo permette vorrei ottenere in quantità sufficiente per studiarlo, il prodotto liquido sopra accennato che forse può essere un bibromoanisolo e nel caso passare ad un bibromofenolo e successivamente ad una tribromobenzina ed in tal modo stabilire la costituzione di questi derivati bromurati. Potrei pure seguire un'altra via per risolvere il problema; passando per binitroderivati dell'acido bibromoanisico e tentando la sostituzione dell'idrogeno al bromo ottenere un'acido dinitroanisico.

Non avendo mezzi abbandono il lavoro.

Non posso terminare senza ringraziare i miei amici Prof. Porro e Prof. Fino, che accordandomi gentilmente di lavorare nel loro laboratorio della scuola chimica Cavour, mi somministrarono i mezzi di compiere queste ricerche.

Torino, Laboratorio chimico della scuola Cavour, ottobre 1882.

(1) Monatsbef. für chem. t. 3 fossil.

**Sopra alcuni derivati dell'acido paracresolglilico;****nota di M. NAPOLITANO.**

Il prof. Ogliastro ha fatto la sintesi dell'acido paracresolmetanitrocinnammico, scaldando anidride acetica, aldeide metanitrobenzica ed acido paracresolglilico. Ora avendomi in questa occasione incaricato di preparare quest'ultimo acido, ho creduto utile studiarne e descriverne alcuni derivati.

L'acido cresolglilico, come è noto, è stato ottenuto da Gabriel (1) mettendo a reagire acido monocloroacetico, paracresol e soluzione di soda. Io l'ho preparato in modo analogo, seguendo però le indicazioni date dal Giacosa per la preparazione dell'acido fenolglilico (2).

Gr. 98 di paracresol furono mescolati con gr. 84 di acido monocloroacetico, ed alla miscela scaldata a b. m., si aggiunsero, a varie riprese ed agitando continuamente 400 gr. circa di soluzione di soda della densità 1,3.

Il prodotto della reazione, dopo il raffreddamento, aveva l'aspetto di una massa solida cristallina, che ho ricristallizzato, frazionando dall'acqua calda. Si ottennero così varie porzioni di paracresolglilato sodico, le quali ho ridissolte separatamente nella quantità strettamente necessaria di acqua bollente ed acidificato con acido cloridrico.

Ciascuna porzione di acido precipitatosi venne raccolta sopra un filtro, lavata e ridissolta nell'acqua calda, dalla quale, a misura che la soluzione si raffreddava, si depositava l'acido in magnifici prismi incolori e trasparenti.

Fu constatato che le singole porzioni di acido si fondevano tutte alla temperatura di 135-136, che è quella dell'acido paracresolglilico.

L'analisi di una delle cennate porzioni mi ha dato i seguenti risultati:

(1) Berichte 14, 923.

(2) Gazz. Chim. Ital. vol. IX, p. 471.

Gr. 0,201 di sostanza fornirono gr. 0,480 di anidride carbonica e gr. 0,120 di acqua.

Cioè per %

$$C = 65,12$$

$$H = 6,63$$

Per la formola  $C_9H_{10}O_3$  si calcola:

$$C = 65,06$$

$$H = 6,02$$

Ho creduto fare i sopra menzionati saggi, perchè come vedremo in seguito uno stesso sale dell'acido paracresolglycolico. può cristallizzare sotto aspetti diversi, per la qual cosa mi era venuto il sospetto, che l'esperienza non ha confermato, che assieme all'acido paracresolglycolico avessi potuto avere per le mani qualche suo isomero.

*Paracresolglycolato sodico:*  $C_9H_9O_3Na + H_2O$  e  $C_9H_9O_3Na + \frac{1}{2} H_2O$ . Questo sale, che si ottiene direttamente nella preparazione sopra cennata, è poco solubile nell'acqua fredda, ma si discioglie discretamente nella calda, dalla quale per raffreddamento cristallizza in piccole laminette micacee od in prismi lunghi e sottili. Questo diverso modo di presentarsi, pare dipenda dalla differente quantità di acqua colla quale il sale può cristallizzare: infatti le analisi di porzioni diverse hanno dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,231 del sale cristallizzato in laminette trattati con acido solforico hanno dato gr. 0,078 di solfato di sodio.

II. Gr. 9,369 dello stesso sale riscaldati per tre ore a  $140^\circ$  hanno diminuito di peso gr. 0,032.

III. Gr. 0,336 del precedente sale già disseccato trattati con acido solforico lasciarono un residuo di gr. 0,126 di solfato di sodio.

IV. Gr. 0,191 di sale cristallizzato in prismi trattati con acido solforico hanno fornito gr. 0,068 di solfato di sodio.

V. Gr. 0,585 dello stesso sale scaldati a  $140^\circ$  per tre ore hanno perduto di peso gr. 0,029.

D'onde calcolando per % parti si ha :

Sale cristallizzato in laminette.

I. Sale idrato	Sodio 11,07 pe %
II. Acqua di cristallizzazione	„ 8,6 „
III. Sale anidro	Sodio 12,14 „
Sale cristallino in prismi.	
IV. Sale idrato	Sodio 11,52 „
V. Acqua di cristallizzazione	„ 4,9 „

Ammettendo che il sale cristallizzato in laminette contenga una molecola di acqua si ha:

Sale idrato . . . . .	Sodio 11,16 » »
Acqua di cristallizzazione . . . . .	» 8,7 » »
Sale anidro . . . . .	Sodio 12,28 » »

e se si considera che il sale cristallizzato in prismi contenga solo mezza molecola di acqua, allora si ha

Sale idrato . . . . .	Sodio 11,67 » »
Acqua di cristallizzazione . . . . .	» 4,5 » »

Come si vede adunque il sale di sodio dell'acido paracresolglycolico, può cristallizzare con una e con mezza molecola di acqua; dalle sue soluzioni fatte a caldo è quello contenente una molecola di acqua che si deposita per il primo.

*Paracresolglycolato baritico:*  $2(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Il sale baritico dell'acido paracresolglycolico fu ottenuto trattando l'acido puro con soluzione d'idrato baritico.

Eliminato l'eccesso di quest'ultimo, il cresolglycolato baritico formatosi, che è poco solubile nell'acqua fredda, si cristallizzò dall'acqua bollente. Anch'esso può cristallizzare in laminette micacee ed in prismi. Dalle soluzioni sature a caldo le prime che si depositano sono le laminette micacee, in seguito e man mano che la temperatura si va abbassando si ottiene un nuovo deposito, che risulta dalla mescolanza di laminette e prismi, ed infine le acque madri forniscono dei lunghi prismi setacei.

Però a differenza del sale di sodio, tanto il sale cristallizzato sotto forma di laminette, tanto quello cristallizzato sotto forma di prismi, contiene sempre la stessa quantità di acqua di cristallizzazione.

I. Gr. 0,828 di sale cristallizzato in laminette scaldati in una corrente di aria secca per quattro ore alla temperatura di  $140^\circ$  hanno perduto di peso gr. 0,060.

II. Gr. 0,0927 del precedente sale disseccato trattati con acido solforico hanno fornito gr. 0,0464 di solfato baritico.

III. Gr. 1,229 di sale cristallizzato in prismi scaldati per tre ore a  $150^\circ$  hanno diminuito di peso gr. 0,089.

IV. Gr. 0,264 del sale precedente già disseccato trattati con acido solforico lasciarono gr. 0,134 di solfato baritico.

V. Gr. 0,203 dello stesso sale calcinati in presenza dell'acido solforico diedero gr. 0,102 di solfato baritico.

E quindi per %:

Sale cristallizzato in laminette

I. Acqua di cristallizzazione	.	.	7,24 per %
II. Sale anidro	.	.	Bario 29,42 . .

Sale cristallizzato in prismi.

III. Acqua di cristallizzazione	.	.	7,24 . .
IV. Sale anidro	.	.	Bario 29,8 . .
V. Idem	.	.	29,5 . .

Per la formola  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  si calcola

Acqua di cristallizzazione	.	.	7,15 . .
Bario nel sale anidro	.	.	29,33 . .

*Paracresolglycolato di piombo:*  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ . Il sale di piombo fu ottenuto da quello di bario trattandolo al solito prima con acido solforico diluito e poi con carbonato piombico puro.

Il paracresolglycolato piombico è discretamente solubile nell'acqua, anche a freddo e cristallizza con una certa difficoltà, quantunque possa ottenersi cristallizzato in laminette. Scaldato in soluzione concentrata già subisce un principio di decomposizione: scaldato solido perde l'acqua di cristallizzazione, a più alta temperatura si fonde e poi si decompone.

I. Gr. 0,294 di sale scaldati per tre ore vicino a  $150^\circ$  hanno perduto di peso gr. 0,009.

II. Gr. 0,294 del sale disseccato trattati con acido solforico fornirono gr. 0,158 di solfato di piombo, e quindi per %:

I. Acqua di cristallizzazione	.	.	7,06 . .
II. Sale anidro	.	.	Piombo 36,70 . .

Per la formola  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$  si calcola:

Acqua di cristallizzazione	.	.	3,24 . .
Piombo sale anidro	.	.	37,29 . .

Ho tentato di preparare il derivato acetilico dell'acido paracresolglycolico, trattando questo con un'eccesso di cloruro d'acetilo, ma non ci sono fin'ora riuscito, probabilmente perchè il cennato derivato acetilico, si decompone colla più grande facilità in acido acetico ed in acido paracresolglycolico.

Continuerò lo studio dei derivati dell'acido paracresolglycolico.

Istituto chimico della R. Università di Napoli, agosto 1882.

## **Sui petroli italiani:**

**ricerche analitiche del Dr. BENEDETTO PORRO.**

---

Fra i minerali che trovansi nella nostra penisola noi dobbiamo annoverare pure del petrolio.

Non si hanno ancora dati precisi per quanto io mi sappia, sull'importanza di questo giacimento, e per ora la produzione industriale di essi è assai limitata.

Mi parve fosse cosa degna d'interesse lo studio alquanto dettagliato di alcuni di questi petroli (1) ed ho intrapreso delle ricerche in proposito su quei campioni che mi son potuto procurare dalla cortesia dei proprietari delle miniere ai quali mi reco a dovere porgere pubblicamente i miei più sentiti ringraziamenti.

Il lavoro presente, e qualche altro che vi farà seguito sono fatti sotto un punto di vista industriale; mi riservo però di completare col prof. Balbiano queste ricerche determinando per quel che sarà possibile la composizione mediata di essi.

### *Petralio Montanaro presso Piacenza.*

Debbo questo petrolio alla cortesia del sig. Conte Lodovico Marazzani proprietario di quelle sorgenti.

Il campione quale mi venne inviato in cassa di latta al 15 febbrajo 1882 si presenta limpido leggermente fluorescente colorato in giallo pallido; agitato con acqua distillata e saggiata la medesima alle carte reattive non dà alcuna reazione, colla carta di piombo non dà indizio della presenza di acido solfidrico.

Alla temperatura di otto gradi sotto lo zero emette vapori che si accendono all'approssimarsi di un corpo acceso, e che continuano ad ardere senza l'intervento del lucignolo.

La sua densità rispetto all'acqua è 0,7849 alla temperatur. di 15°

(1) I petroli di cui si tratta vennero già analizzati per quanto riguarda al loro rendimento in prodotti commerciali ma non ho potuto procurarmi di queste analisi che pochi dati.

e di 0,7589 alla temperatura di 50°, il suo coefficiente di dilatazione è 0,00095.

Quest'olio è quindi meno denso dei petroli d'America che oscillano fra 0,79 e 0,83 ed è pure meno denso del petrolio dell'Egitto (*Moniteur Scientifique*, 1877 pag. 295) e di quelli del Caucaso.

Distillai in caldaja di rame circa dodici Klg. di petrolio greggio e raccolsi frazionatamente le varie porzioni, dopo questa prima frazionatura grossolana si esegui una seconda distillazione in apparecchi di vetro e servendomi di un rettificatore Henniger e Le Bel a tre bolle

Nella seguente tabella sono riportati in composizione millesimale in peso ed in volume i dati ottenuti da una tale frazionatura.

Noterò immediatamente che durante tutto il corso della distillazione non si svolge la minima quantità di gas incondensabile.

Una piccola quantità del residuo non distillato portato in un crogiuolo ad elevata temperatura si volatilizza completamente senza lasciare residuo terroso.

Il grado di accensibilità venne determinato riscaldandolo in un doppio bagno ad olio, ed agitando il petrolio contenuto in un piccolo bicchiere con un termometro; avvicinando di tratto in tratto alla superficie una esile fiamma a gas, si coglie molto bene il grado di temperatura in cui dal petrolio si sollevano vapori che accendendosi danno luogo ad un lieve scoppio.

Questo metodo è raccomandabile per la sufficiente esattezza dei risultati e per la semplicità dell'apparato.



N. d'ordine delle frazioni	Temperature limiti di ebollizione	Composizione riferita 1000 p. di petrolio greggio in		Densità alla temperatura di		Coefficiente di dilatazione	Temperatura di ac- censione dei vapori	Osservazioni e note
		Peso	Volume	15 cent.	50 cent.			
1	sotto 78°	25,64	28,62	0,7033	—	0,0011	Sotto 25°	incoloro
2	78°-83	16,32	17,69	0,7249	—	0,0012	— 5°	idem
3	83°-88°	6,59	7,04	0,7372	—	0,0012	— 23°	idem
4	88°-91°	12,46	13,16	0,7434	—	0,00105	— 22°	idem
5	91°-95°	8,19	8,61	0,7476	—	0,0011	— 19°	idem
6	95°-97°	10,69	11,15	0,7524	0,7239	0,00109	— 18°	idem
7	97°-99°	7,55	7,86	0,7544	0,7257	0,00108	— 10°	idem
8	80°-103°	53,62	56,40	0,7466	—	—	— 15°	per la massima parte 99°-103°
9	103°-107°	142,28	147,43	0,7577	0,7293	0,00107	— 5°	incoloro
10	107°-113	63,26	65,29	0,7625	—	0,00106	— 3°	idem
11	113°-121	70,24	71,73	0,7697	—	0,00102	+ 4°	idem
12	121°-127	24,11	24,09	0,7752	—	0,00098	+ 10°	idem
13	127°-134	74,59	75,18	0,7788	0,7525	0,00097	+ 12°	idem
14	134°-140°	52,33	52,39	0,7841	0,7585	0,00093	+ 17°	idem
15	140°-150°	58,36	57,06	0,7910	0,7667	0,0008	+ 28°	idem
16	150°-155°	25,64	25,29	0,7959	0,7698	0,0009	+ 32°	idem
17	155-165	61,16	59,87	0,8021	0,7769	0,0009	+ 40°	idem
18	165-177	32,80	31,87	0,8077	0,7829	0,0008	+ 50°	idem
19	177-185	39,47	37,97	0,8159	0,7909	0,0008	+ 57°	idem
20	185-193	37,22	35,56	0,8233	0,7969	0,0009	+ 69°	Leggera colora- zione gialla
21	195-203	22,59	21,38	0,8378	0,8040	0,0008	+ 75°	colorazione gialla
22	203-215	17,52	16,99	0,8380	0,8140	0,0008	+ 80°	idem
23	215-223	20,42	18,95	0,8455	0,8204	0,0008	+ 87°	idem
24	223-247	36,82	33,64	0,8594	0,8340	0,00080	+ 104°	
25	247 in più	6,51	5,92	0,8687	0,8457	0,00078	+ 118°	di cattivo odore
26	residui non distillati	36,66	32,54	0,8820	0,8580	0,00077	+ 130°	colorati in rosso rubino per tra- sparenza
27		24,27	21,30	0,8046	0,8718	0,00073	+ 137°	fortemente colorata

Dalla tavola suesposta si rileva come le prime porzioni di questo petrolio incominciano a bollire poco al disotto di 78° e come queste porzioni sieno ancora infiammabili a — 25 gradi centigradi; è poi piccolissima la porzione bollente al disopra di 247 gradi.

Nella porzione che passa fra 78 ed 83 si poté constatare qualitativamente la presenza del benzol.

Per quanto riguarda direttamente la parte industriale farò osservare come da mille parti in peso di petrolio greggio colla distillazione si può ricavare:

1. Parti 447 di olii leggeri od eteri del petrolio aventi una

densità di 0,754 ed infiammabili alla temperatura di  $15^{\circ}$  sotto lo zero che possono servire come solvente di grassi, resine, per smacchiare ecc.

2. Parti 198 di fotogene che distilla tra  $127^{\circ}$  e  $150^{\circ}$  della densità di 0,787 accensibile a  $+ 5$  che può servire all'illuminazione nelle lampade ordinarie a benzina.

3. Parti 220 di petrolio comune che distilla tra  $150^{\circ}$  e  $203^{\circ}$  della densità 0,812 accensibile a  $+ 40^{\circ}$  e quindi prossimamente eguale al petrolio che ci viene dell'America.

4. Parti 144 di un olio che distilla al di sopra di  $203^{\circ}$  della densità di 0,862 che può essere adoperato come olio lubrificativo in sostituzione degli olii vegetali.

### *Petrolio proveniente da Rivanazzuno presso Voghera*

A poca distanza da Rivanazzuno e precisamente sulla collina che fiancheggia la riva destra del torrente Staffora havvi una località detta *Valle dell'Olio*.

Il sig. Defendente Molo ha ivi le sue concessioni minerarie e con apposite pompe a vapore si estrae un'acqua salso-jodica-petrolifera.

Pubblicherò in apposita memoria un'analisi completa di queste acque jodate e per ora mi limito a descrivere il petrolio che viene a galleggiare su di esse che io ebbi dalla cortesia del concessionario di quelle sorgenti, al quale rendo i mie ringraziamenti.

Questo petrolio è di colore scuro fluorescente, è diecioico e vischioso; col medesimo alla sorgente gorgoglia una grande quantità di gas che analizzerò in seguito e che mi pare da alcuni saggi costituito in gran parte da metani.

Questo petrolio ha la densità di 0,9132 a  $+ 15^{\circ}$  ed è quindi più denso dei petroli d'America e del Caucaso e meno denso del petrolio dell'Egitto.

Il suo coefficiente di dilatazione è 0,0007, non si accende che alla temperatura di  $92$  gradi, agitato con acqua questa non presenta reazione alle carte tornasole; e le carte di piombo sospese per qualche tempo al turacciolo di una bottiglia contenente due litri circa di petrolio greggio c'indicano la presenza di tracce di idrogeno solforato.

Due chilg. circa di petrolio greggio vennero trattati col 5 per cento in peso di acido solforico a  $66^{\circ}$ , agitati fortemente quindi la-

vai il petrolio decantato, con acqua, e poscia feci subire ad esso un trattamento con 5 per cento di idrato sodico al 15 Baumé.

Il petrolio che ha subito questo trattamento diventa giallo mantenendo però la sua fluorescenza, decantato e lavato nuovamente con acqua venne raccolto e pesato; si trovò che col trattamento con acido e soda si ha una perdita del 19 per mille.

Il petrolio così depurato si accende a 95°, esso venne sottoposto alla distillazione frazionata servendomi del rettificatore di Henninger e Le Bel a tre bolle.

Nella seguente tabella sono notati i risultati ottenuti dalle frazionature.

N. d'ordine delle frazioni	Temperatura limiti di ebollizione	Composizione riferita a 1000 parti in		Densità alla temperatura di		Coefficiente di dilatazione	Temperatura di ac- censibilità del va- pori	Osservazioni e note
		Peso	Volume	15°	50°			
1	sotto 220°	100	104	0,8747	0,8510	0,0008	+ 65°	odore di H <sub>2</sub> S lim- pido
2	220°-230°	70	72	0,8796	0,8531	0,0008	+ 75°	limpido incolore
3	230 - 240	99	102	0,8878	0,8632	0,0008	+ 85°	idem
4	240 - 250	93	95	0,8932	0,8714	0,00076	+ 98°	idem
5	250°-260	107	109	0,9016	0,8771	0,00077	+ 108°	idem
6	260 - 270	81	80	0,9191	0,8842	0,00077	+ 114°	giallognolo
7	270°-280°	118	118	0,9113	0,8958	0,00034	+ 117°	giallo ranciato
8	280 - 310	121	119	0,9311	0,9090	0,00063	+ 145°	idem
9	310 in	92	90	0,9433	0,9212	0,00067	+ 156°	giallo scuro
10	su	53	50	0,9487	0,9279	0,00064	+ 175°	vischioso
11	residuo	64	60	0,974	0,941	0,0009	+ 200°	vischioso

In altra esperienza operai su litri otto di petrolio greggio e lo trattai successivamente con acido solforico e soda nelle proporzioni suindicate e poscia sottoposi il medesimo alla distillazione frazionata e ricavai per mille parti in peso.

1. Parti 220 di petrolio a leggera fluorescenza che distilla sotto i 230° che ha la densità di 0,8843 alla temperatura di 15° ed è accensibile alla temperatura di 86°.

2. Parti 330 di petrolio colorato in giallo fluorescente che distilla tra i 235° e 270, della densità di 0,9047 alla temperatura di 15° accensibile a 110°.

3. Parti 371 di olio colorato in giallo carico fluorescente che distilla tra 270° e 380°, della densità di 0,9302, accensibile a 140°.

4. Un residuo non distillato di parti 77 della densità di 0,953 fluorescente e dicroico (verde per riflessione, rosso per trasparenza) accensibile a 190° e vischioso.

### *Petrolio di Tocco Casanria*

Ebbi un campione di questo petrolio dall' cortesia del signor Giuseppe Laschi che lo spediva dalla stazione di Torre dei Passeri.

Il predetto petrolio è nerastro-bituminoso, di odore fetidissimo, la sua densità è 0,954 alla temperatura di 15°.

Alla temperatura ordinaria non è accensibile e riscaldato alla temperatura di 86° i vapori emessi si accendono in contatto di una fiammella a gas.

Sottoposto a distillazione incomincia a bollire verso i 110°, in principio l'ebollizione si fa a sussulti a causa dell'acqua interposta, questi sussulti cessano verso i 140° e l'ebollizione procede regolarmente.

L'acqua che si separa nella proporzione del 3 per cento del petrolio greggio ha una reazione acida e per saturare 10 cc. occorsero cc. 1,3 di soda normale.

Il residuo che rimane nella storta ha varia consistenza a seconda della quantità di olii che per distillazione si ricavano; spingendo però la distillazione all' estremo limite rimane del coke per residuo.

Ho distillato due terzi circa del prodotto greggio introdotto nella storta ed ho ottenuto un catrame che alla temperatura di 25° si scioglie quasi completamente negli olii leggeri, provenienti dalla distillazione del carbon fossile, contenenti molta benzina (benzina greggia) e sotto questa forma (1 parte di catrame e 3 di benzina) può essere utilmente impiegato come un eccellente vernice nera molto brillante e resistente agli acidi.

Gli olii che si ottengono dalla distillazione vennero trattati in seguito e di essi terrò parola più avanti.

Nella distillazione si svolge un abbondante quantità di gas di odore fetidissimo e contenente molto acido solfidrico assorbibile da una soluzione di acetato piombico.

I gas che non vennero assorbiti dalla soluzione di piombo si raffreddarono a — 15° e se ne ottenne condensata una parte sotto forma di un liquido incolore mobilissimo che sono dietro a studiare col prof. Balbiano.

I gas non condensati hanno odore sgradevole ; ne determinai la densità coll'apparecchio di Bunsen.

Per rendere più spedite le determinazioni che facevo durante i varii periodi della distillazione modificai l'apparato nel modo che descriverò in apposita nota ; questa modificazione ebbe anche per iscopo di rendere lo strumento più pratico.

Questi gas hanno rispetto all' aria la densità di 0,833 (Il gas illuminante del laboratorio tra una densità di 0,860).

Si provò a fare ardere i gas in un becco comune a ventaglio sotto una pressione variabile da cent. 0,5 a 15 di acqua, ma sempre, come era da prevedersi, danno una fiamma fuliginosa ma fortemente illuminante.

Si mescolarono allora con due volumi di idrogeno puro e la miscela che ha la densità di 0,828 rispetto all'aria accesa nelle condizioni ordinarie è ancora illuminante senza che la fiamma sia fuliginosa.

Questo gas potrebbe essere usato industrialmente.

Ecco la composizione immediata del petrolio greggio.

*Su 1000 parti in peso*

Olii ottenuti dalla distillazione	635,7
Acqua acida separata	29,0
Asfalto residuo	322,4
Gas e perdite (1)	12,9
	<hr/>
	1000,0

Presi Klgr. 2 di olii ottenuti dalla prima distillazione , e i sottoposi ad una purificazione col solito trattamento con acido solforico e soda.

Un trattamento con un solo di questi reagenti non basta assolutamente alla purificazione ; un trattamento con sola soda ci dà a parità di punti di ebollizione , petroli di maggior peso specifico e più colorati.

Il trattamento con acido e soda assorbì grammi 69,5 di olii e quindi si ha nella purificazione una perdita del 34,7 per mille.

Sottoposi quest'olio purificato alla distillazione frazionata e nella

(1) Nella distillazione di Klgr. 2,035 di petrolio greggio si raccolsero litri 35 di gas.

seguente tavola sono riportati i risultati ottenuti dalla frazionatura riferiti a 1000 parti di petrolio di prima distillazione.

N. d'ordine	Temperature limiti di ebollizione	Composizione riferita a 1000 p. in peso	Densità alla temperatura di 15°	Temperatura di accensibilità dei vapori	Osservazioni
1	sotto 180°	53,5	0,7830	32°	limpido incolore
2	180°-200°	79,5	0,7900	55	idem
3	200°-210°	101,0	0,7997	65	idem
4	210°-220°	62,0	0,8075	80	idem
5	220°-230°	78,0	0,8157	84	leggermente colorato in giallo
6	230°-240°	47,0	0,8127	95	idem
7	240°-250°	72,5	0,8318	101	idem
8	250°-260°	63,0	0,8423	106	colorato in giallo
9	260°-270°	62,0	0,8523	119	idem
10	270°-300°	98,5	0,8646	134	idem
11	sopra 300°	98,0	0,8747	141	colorato in giallo scuro
12	idem	53,0	0,8935	160	idem
13	non distillato	88,0	—		si solidifica col raffr.

### *Petrolio di San Giovanni Incarico*

Ebbi questo petrolio dalla cortesia del sig. Francesco Compagnoni proprietario di quelle miniere.

Il petrolio greggio è nerastro-bituminoso, di fetido odore, ha una densità di 0,974 alla temp. di 16° del termometro centigrado, esso è quindi il più denso di tutti i petroli fin qui studiati e di quelli di America, del Caucaso e d'Egitto.

Ne distillai in caldaia di rame Klgr. 11,639 e ricavai dalla distillazione Klgr. 8,111 di olii ed un residuo di Klgr. 3,500 di catrame.

Durante la distillazione si svolge un abbondante quantità di gas combustibili contenenti molto idrogeno solforato.

Questi gas hanno una densità di 0,7 rispetto all'aria e danno alla combustione una fiamma fuliginosa.

### *In 1000 parti di petrolio*

Olii distillati	696
Catrame	283
Gas svolto (per differenza)	21

---

1000

Il catrame residuo è di ottima qualità e può venire impiegato utilmente.

Gli olii derivanti dalla semplice distillazione non sono sufficientemente puri per poter essere impiegati agli usi ordinarii, essi sono di colore oscuro e di odore fetido.

Ne presi grammi 1615 e li trattai successivamente con acido e soda: il prodotto ottenuto seccato sul cloruro di calcio pesava grammi 1390 con una perdita per assorbimento di 138 parti su mille di petrolio greggio che si sottopone alla depurazione.

L'olio così depurato ha una densità di 0,9210 alla temp. 14° e si accende a 85°.

Da mille parti in peso di olio così depurato colla distillazione frazionata si ricava:

1. Parti 187 di un olio limpido incolore che distilla fra 112° e 240° della densità di 0,8208 a 21° e che si accende a 25°.

2. Parti 298 di olio leggermente colorato in giallo che bolle fra 240° e 360°, della densità 0,8844 a 21° e che si accende a 100 gradi.

3. Parti 194 di olio che distilla al disopra di 360°, colorato in giallo, di densità 0,9260 a 19° ed accensibile a 136°.

4. Parti 140 di olii colorati in giallo di densità 0,9510 a 19° e che si accendono a 176 ed il di cui punto d'ebollizione è sopra i 360°.

5. Un residuo vischioso di densità 0,993 a + 19 e che si accende solo se viene scaldato al di sopra di 200°.

Mi occupo ora, a fare delle esperienze sull'utilizzazione dei vari prodotti ricavati dalla frazionatura dei petroli sopra descritti, specialmente pel loro impiego come sostanza illuminante, quindi rispetto alla loro gassificazione, al loro potere calorifico ed alla lubrificazione. In altra nota renderò conto dei risultati ottenuti da tale ricerche.

Torino, 28 novembre 1882.

**Ioduro di argento-ammonio:**  
**di ANTONIO LONGI.**

Il Rammelsberg (1) trovò che l'ioduro di argento secco assorbendo ammoniaca si trasforma in una sostanza bianca, facilmente decomponibile, della formola  $2\text{AgI} + \text{NH}_3$ .

Io ho trovato che l'ioduro di argento per digestione nella soluzione di ammoniaca (8,0,96) si trasforma in un altro composto bianco, che pure facilmente si scompone all'aria e nell'acqua e che è l'ioduro di argento-ammonio  $\text{NH}_3\text{AgI}$ .

Per analizzare questo composto ne presi una certa quantità, lo lavai molto velocemente con acqua, indi lo trattai con acido cloridrico. Separai l'ioduro d'argento ripristinato e lo pesai, e nel liquido determinai la quantità di cloruro ammonico.

I.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{Ch} \\ \text{AgI} \end{array} \right.$	gr. 0,546 = $\text{NH}_3$ 0,17349 = 7,286 % 2,20736 = . . . . . 92,713 % <u>2,38085</u>
II.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{Ch} \\ \text{AgI} \end{array} \right.$	gr. 0,1261 = $\text{NH}_3$ 0,04006 = 8,960 % 0,40666 = . . . . . 91,030 % <u>0,44672</u>
III.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{Ch} \\ \text{AgI} \end{array} \right.$	gr. 0,85 = $\text{NH}_3$ 0,27000 = 7,037 % 3,56686 = . . . . . 92,962 % <u>3,83686</u>
IV.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{Ch} \\ \text{AgI} \end{array} \right.$	gr. 0,5165 = $\text{NH}_3$ 0,16412 = 6,862 % 2,22736 = . . . . . 93,137 % <u>2,39148</u>
V.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{Ch} \\ \text{AgI} \end{array} \right.$	gr. 0,441 = $\text{NH}_3$ 0,14051 = 8,315 % 1,54636 = . . . . . 91,674 % <u>1,68680</u>
VI.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3\text{Ch} \\ \text{AgI} \end{array} \right.$	gr. 0,45 = $\text{NH}_3$ 0,14297 = 6,449 % 2,07386 = . . . . . 93,550 % <u>2,21683</u>
		media $\text{NH}_3$ = 7,486 % $\text{AgI}$ = . . . . . 92,551 %

Calcolando come  $\text{AgI} + \text{NH}_3$   
 $\text{AgI} = 93,252 \%$   
 $\text{NH}_3 = 6,748 \%$

(1) Ueber die Verbindungen der Iodmetalle mit Ammoniak Pogg. Ann. t. 48, p. 151.



**Studio intorno a vari coefficienti di solubilità di alcuni sali di argento e metodo sistematico per la ricerca degli acidi cianidrico, cloridrico, bromidrico, iodidrico, clorico, bromico, iodico, ferrocianidrico e ferricianidrico.**

**del Dr. ANTONIO LONGI**

Nel decorso anno pubblicai in questa Gazzetta (1) i risultati di alcuni miei studi di Chimica analitica. Per ragioni di ufficio dovetti occuparmi in quest'anno di fissare un metodo per la ricerca di quelli acidi che vengono precipitati dal nitrato di argento.

Dopo vari tentativi mi parve che si potesse idearne uno basandosi specialmente sulla solubilità differente dei diversi sali di argento nelle soluzioni di ammoniacca.

I coefficienti di solubilità per alcuni di questi sali non erano ancora stati determinati, per altri lo erano da esperimentatori diversi e con metodi ed in condizioni differenti; mi sembrò quindi necessario che tali determinazioni venissero fatte da uno stesso sperimentatore e con metodi ed in condizioni analoghe. Io perciò mi accinsi a tali ricerche i risultati delle quali riassumo nel seguente quadro.

Solvente	Temperatura	Sale di argento	Centimetri cubici di soluzione nei quali è contenuto 1 gr. di sale	Gr. di solvente nei quali si discioglie 1 grammo di sale
Ammoniaca al 0,5 0/0 ( $\delta$ .0,998)	12°	cianuro	433,17	431,73
	12	cloruro	430,20	428,64
	12	bromuro	8805,55	8779,37
	25	ioduro	$\infty$	$\infty$
	25	bromuro	28,49	28,14
	25	iodato	42,73	42,39
Ammoniaca al 10 0/0 ( $\delta$ .0,96)	18	cianuro	192,52	184,59
	18	cloruro	13,46	12,76
	12	bromuro	300,33	288,46
	12	ioduro	27420,35	26327,54
	25	bromato	2,254	2,162
	25	iodato	2,383	2,202
Acqua	25	bromato	597,73	595,31
	25	iodato	27821,88	27728,94
Acido nitrico al 35 0/0 ( $\delta$ .1,21)	25	bromato	262,83	320,36
	25	iodato	859,81	1044,32

(1) Anno XI. p. 506.

Basandomi specialmente su questi dati ho immaginato il seguente metodo il quale, sperimentato su mescolanze svariate, mi ha dato costantemente risultati soddisfacenti.

Se la sostanza da analizzare è solubile nell' acqua se ne fa la soluzione acquosa e si rende acida con acido acetico.

Se la sostanza è insolubile nell' acqua, si disaggrega con carbonato sodico all'ebollizione ed il liquido filtrato si rende acido con acido acetico (1).

In entrambi i casi si riscalda la soluzione acida per scacciare l'idrogeno solforato, quando se ne riconosca la presenza, e quindi si tratta in prima con un leggero eccesso di nitrato di argento e dopo con un poco di acido nitrico.

Il precipitato che si produce sarà bianco o giallo chiaro od anche rosso mattone e potrà essere formato da cianuro, cloruro, bromuro, ioduro, bromato, iodato, ferrocianuro e ferricianuro di argento. In soluzione possono rimanere il clorato ed una parte del bromato di argento ed anche il cianuro di mercurio.

Si separa il liquido A » dal precipitato B ».

A » Si pone in questo liquido dello zinco in lastroline, vi si aggiunge un poco di acido solforico e si lascia a se.

L'idrogeno nascente riduce in prima il clorato ed il bromato di argento a cloruro e bromuro e quindi quest'ultimi, come pure il cianuro di mercurio, ad argento e mercurio metallico, formando acido cianidrico, cloridrico e bromidrico. Terminate queste riduzioni si filtra e si divide il liquido in tre parti.

Nella prima si ricerca l'*acido cianidrico* con sale ferroso-ferrico.

Nella seconda si versa nitrato di argento il quale precipita l'acido cianidrico, cloridrico e bromidrico; si lava il precipitato e quindi si fa digerire con ammoniacca al 0,5 % (8.0,998), si filtra e se il liquido filtrato, reso acido con acido nitrico, dà un precipitato bianco insolubile nell'acido nitrico concentrato e bollente, è segno che nella sostanza era contenuto *acido clorico*.

Nella terza parte si ricerca il bromo col solfuro di carbonio, e trovandolo, indica, che nella sostanza era contenuto *acido bromico*.

B » Il precipitato complessivo di cianuro, cloruro, bromuro, ioduro, bromato, iodato, ferrocianuro e ferricianuro di argento si lava accuratamente, indi si fa digerire con ammoniacca al 0,5 %.

(1) Sia nell'un caso che nell'altro, se per l'aggiunta di acido acetico si forma un precipitato, si separa e si mette a parte per servirsene dopo, nel caso che sia necessario come in ultimo verrà detto.

Il cianuro, il cloruro, il bromato, l'iodato ed il ferricianuro si dissolvono; non il bromuro, l'ioduro ed il ferricianuro (1).

Il residuo formato da *bromuro*, *ioduro*, e *ferrocianuro* dopo averlo ben lavato si tratta con soluzione d'idrogeno solforato a cui si è aggiunto un poco di acido cloridrico, si riscalda per scacciare la massima parte dell'idrogeno solforato eccedente e quindi si filtra.

Nel filtrato si ricerca l'*acido ferrocianidrico* con sale ferroso-ferrico, si separa il ferrocianuro ferrico-ferroso formatosi e sul liquido si ricerca il *bromo* e l'*iodio* col solfuro di carbonio.

Nel liquido ammoniacale contenente *cianuro*, *cloruro*, *bromato*, *iodato* e *ferricianuro* si versa un eccesso di anidride solforosa. Il cianuro ed il cloruro precipitano; il bromato, l'iodato ed il ferricianuro vengono ridotti a bromuro, ioduro e ferrocianuro i quali pure precipitano. Si fa raccogliere il precipitato in fondo al tubo, si lava bene per decantazione e quindi si fa digerire con ammoniaca al 0,5 %.

Il cianuro ed il cloruro si ridissolvono; non il bromuro, l'ioduro ed il ferrocianuro. Si filtra.

Nella parte indisciolta si ricerca il bromo, l'iodio e l'acido ferrocianidrico col metodo che sopra fu detto, e ritrovandoli indica che nella sostanza erano *acido bromico*, *iodico* e *ferricianidrico*.

Nel liquido si versa acido nitrico il quale fa di nuovo precipitare il cianuro ed il cloruro. Il precipitato si divide in due parti.

Una parte si agita con un poco di acido cloridrico diluito, si filtra e nel liquido si ricerca l'*acido cianidrico* con sale ferroso-ferrico (2).

L'altra parte si fa bollire con acido nitrico concentrato il quale decompone il cianuro trasformandolo in nitrato, e lascia indecomposto il *cloruro* (3).

Pisa, Laboratorio di Chimica generale, agosto 1882.

(1) La quantità di ammoniaca necessaria è sempre relativamente grande, ed è indispensabile continuare a lavare i corpi insolubili fin tantochè ci siamo accertati che l'ammoniaca non è più capace di dissolvere ulteriori quantità di materia.

(2) Nel caso che sia ritrovato l'acido cianidrico e siano mancati uno od alcuno degli acidi in questo metodo contemplati, per essere assolutamente certi della loro assenza è utile disaggregare di nuovo, con carbonato sodico, il precipitato che si è prodotto per l'aggiunta di acido acetico nella soluzione primitiva e ricercare quelli acidi nel prodotto della disaggregazione.

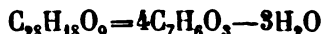
(3) L'autore fa seguire a questa esposizione tutti i documenti analitici relativi al quadro pubblicato; la Direzione però per ristrettezza di spazio è obbligata a rimandarne in seguito la pubblicazione.—*La Redazione*

**Acido protocattannico ed anidridi di ossiacidi aromatici;**

**di UGO SCHIFF.**

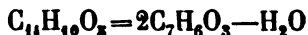
In seguito ai miei studii antecedenti sulle relazioni che passano fra l'acido tannico ed il gallico e sul modo di agire dell'ossicloruro di fosforo sugli ossiacidi aromatici, ho studiato l'azione di esso sull'acido protocatechico, mentre in questo laboratorio si istituivano diversi esperimenti sul modo di comportarsi dell'ossicloruro di fosforo cogli ossiacidi aromatici.

*G. Puliti* ha studiato un'anidride dell'acido paraossibenzoico, che io avevo già da lungo tempo accennato (1): la tetraparaossibenzoide, la quale si forma allorchè nella reazione non si oltrepassa la temperatura di 50°:

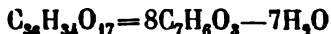


È una polvere bianca, insolubile in quasi tutti i solventi, riscaldata fortemente si scompone senza fondere e dà con potassa acido paraossibenzoico.

*G. Pellizzari* ottenne dall'acido metaossibenzoico, operando tra 40°-50°, due sostanze separabili coll'alcole. L'una solubile nell'alcool bollente se ne depone in cristalli microscopici che costituiscono la dimetaossibenzoide



Rammollisce sopra 100° e fonde da 130°-135°. L'altra sostanza quasi insolubile nell'alcool bollente è la ottometaoossibenzoide:



che si presenta come una polvere bianca, amorfa, solubilissima nel cloroformio, fondente da 160°-165° solidificantesi col raffreddamento in un vetro appena colorato.

Questi prodotti di condensazione degli acidi para e metaossibenzoico non hanno reazione acida, non si colorano col cloruro ferrico e da essi non si può ottenere nessun derivato acetilico stabile. Riscaldati con ammoniacca alcoolica o con anilina, danno le amidi e le anilidi corrispondenti ai due acidi, le quali furono ottenute ben cristallizzate e corrisposero perfettamente per l'analisi e per il punto di fusione.

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 360.

A. Piutti si era incaricato di studiare le anidridi dell'acido cresolico. Ma due preparati della fabbrica *Von Heyden*, che avevano presso a poco il punto di fusione dell'acido cresotico, si dimostrarono per l'analisi di porzioni frazionate e per quella dei sali baritici da queste ricavati, non esser altro che acido salicilico del commercio, il di cui punto di fusione veniva abbassato d'8°-10° da una sostanza solubile nell'acqua mescolatavi in piccola quantità. Questa sostanza poteva con successive cristallizzazioni venir concentrata in una piccola quantità di acido salicilico, cosicchè il punto di fusione di questo scendeva a poco per volta fino alla temperatura di 125°.

I prodotti dell'azione dell'ossicloruro di fosforo su questo acido analizzati dal Piutti, non erano naturalmente nient'altro che le conosciute polisalicilidi, ma per maggior sicurezza, egli ha dimostrato non potersi da esse ricavar altro che acido salicilico quando si decompongono con potassa bollente.

Dei molti ossiacidi aromatici che io ho studiato da questo punto di vista nel corso di 11 anni, l'acido protocatechico è il solo che si comporta coll'ossicloruro di fosforo e coll'acido arsenico, nello stesso modo dell'acido gallico formando *un vero acido tannico*.

Se una soluzione acquosa di acido protocatechico dopo aver bollito per parecchie ore con acido arsenico, si agita con etere allora si formano tre strati, di cui il mediano, più colorato, contiene l'acido tannico di nuova formazione.

In questo modo, senza impiegare acido solfidrico, esso può venire purificato. Si colora facilmente all'aria in bruno; secco costituisce una sostanza igroscopica e di aspetto vetroso la di cui analisi corrisponde alla formola di un acido diprotocatechico:



Riscaldato con acidi minerali ripristina facilmente l'acido protocatechico. Si scioglie in grande quantità nell'acqua e nell'alcool e la soluzione possiede *tutte le reazioni generali e caratteristiche del tannino*, e in tal modo che si potrebbe confondere coll'acido tannico ordinario, se l'acido protocattannico non desse una intesa colorazione *verde* col cloruro ferrico.

Facendo agire l'ossicloruro di fosforo sull'acido protocatechico (anche in soluzione eterea) si forma una sostanza colorata debolmente in giallo, l'acido tetraprotocattannico che all'aria non si colora, nell'acqua si scioglie più difficilmente dell'acido diprotocatechico, abbondantemente però se prima si inumidisce con alcool nel quale esso è assai solubile. La soluzione è alquanto fluorescente e

dà tutte le reazioni *generalì caratteristiche del tannino*. Col cloruro ferrico si colora in verde, colla potassa in rosso chiaro.

Quando si adopera l'ossicloruro in soluzione eterea allungata, allora la reazione si fa con maggior lentezza e il prodotto è meno colorato. In questo caso esso rinchiude ancora altre due anidridi più condensate delle già descritte. L'una di esse è insolubile nell'acqua, l'altra lo è anche nell'alcool cosicchè tutte queste anidridi si possono nettamente separare.

Come è noto, già prima di 30 anni fa, si distingueva gli acidi tannici, in acidi che anneriscono ed in acidi che inverdiscono col cloruro ferrico, distinzione che più tardi veniva abbandonata. Il portamento dell'acido protocatechico sembra adatto a dare di nuovo a questa distinzione un significato scientifico. Gli acidi tannici che anneriscono col cloruro ferrico sembra corrispondano alle anidridi dell'acido gallico o dei suoi derivati, mentre invece gli acidi tannici che inverdiscono corrispondono alle anidridi dell'acido protocatechico o dei suoi derivati. L'acido digallico e l'acido diprotocatechico sarebbero i prototipi più semplici delle due già distinte specie di acidi tannici.

Dalle mie ricerche sembrami inoltre di poter dedurre che gli ossiacidi aromatici devono almeno contenere due idrossidi per poter dare anidridi con carattere tannico. Questo però non si verifica per gli ossisolfacidi, poichè già 10 anni fa, nelle ricerche sui solfoacidi del pirogallol, della floroglucina, e del fenol, io dimostrava che l'anidride dell'acido fenolsolforico è un vero acido tannico.

Anche in altre reazioni l'acido protocatechico si comporta come l'acido gallico.

Se lo si mescola intimamente con acido arsenico secco e si riscalda per alcune ore a 160°, mentre quest'ultimo si trasforma in acido arsenico, si forma un acido catellagico, corrispondente all'acido ellagico. L'analisi del composto seccato a 110° corrisponde alla formula :



Si ottiene lo stesso acido se si riscalda debolmente per un certo tempo la soluzione dell'acido protocatechico nel carbonato sodico acquoso e se poi lo si lascia gradatamente ossidare all'aria.

Quest'ultima reazione ha luogo meno elegantemente e con più difficoltà della corrispondente reazione dell'etere gallico. L'acido catellagico è molto simile nelle sue proprietà all'acido ellagico. Si scioglie nell'acido nitrico con color rosso aranciato, ma coll'aggiunta di

acqua non dà la magnifica colorazione rossa che nelle stesse condizioni vien data dall'acido ellagico.

Avevo però ottenuto il rufigallol dell'acido protocatechico e per combinazione ero appunto occupato a filtrarlo quando mi venne portata la dispensa del Bulletin che conteneva la descrizione di questo composto ottenuto da Nölting e Bourcart (1). Non ne feci l'analisi.

Come è noto, si dubitava che nella reazione dell'ossicloruro di fosforo e dell'acido arsenico sull'acido gallico, vengono concatenate solo due molecole di questo ultimo, e che l'acido tannico che si forma sia veramente nient'altro che acido digallico. Le presenti ricerche, ed altre di cui ora non tratto, furono appunto fatte allo scopo di dimostrare che l'ossicloruro di fosforo agisce sugli acidi aromatici in generale sottraendo acqua e incatenando parecchie molecole di acido. Non vi è ragione dunque di negare che nella identica reazione dell'acido gallico, nascano prodotti risultanti dalla semplice concatenazione di più molecole di acido gallico.

Del resto per viemmeglio dimostrare dispongo ancora di osservazioni di altro genere.

Tutte le anidridi degli ossiacidi aromatici ottenute per l'azione dell'ossicloruro di fosforo, coll'ammoniaca o coll'anilina a caldo danno le amidi e le anilidi dei corrispondenti ossiacidi. Questo venne dimostrato per le anidridi dei tre acidi ossibenzoici ed io ho constatato lo stesso comportamento coll'acido tetraprotocatechico—comportamento che è d'altronde una reazione caratteristica e generale delle anidridi.

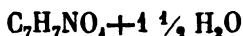
*E. Pons* si era incaricato di dimostrare che l'acido digallico per l'azione dell'ammoniaca si trasforma in gallamide e che questa trasformazione in amide e gallato ammonico avviene secondo la reazione:



In ricerche fatte allo scopo di impedire la formazione di sostanze amorfe e fortemente colorate per l'ulteriore ossidazione degli acidi tannico e gallico, *Pons* trovava, che nelle antiche ricerche di *A. W. Knop* (1852-1854) l'acido solforoso del solfito ammonico da essi adoperato, agiva appunto nel modo ora accennato. Ciò che allora si chiamava acido tanningenamico e talora gallamide e che si riteneva poi più generalmente come acido amidogallico non è altro che gallamide normale. Con un metodo di preparazione alquanto

(1) Bull. Soc. chim. 37, 394.

modificato, *Pons* ha ottenuto questo composto in grossi cristalli, quasi incolori di cui l'analisi, corrispondente con quella di Knop, conduce alla formola:



Questo composto non forma sali alcalini, non si unisce agli acidi, non dà col furfurolo la caratteristica colorazione rossa — fuso con urea non dà l'acido uramidico, tutte reazioni che sarebbero da aspettarsi da un acido amidato aromatico. D'altra parte per il riscaldamento con una soluzione discretamente concentrata di potassa dà ammoniaca ed acido gallico. Coll'anidride acetica si forma un derivato acetilico che non dà più reazione col cloruro ferrico.

*Pons* ha dimostrato che il prodotto principale che si forma accanto alla gallamide è acido gallico il quale alcune volte cristallizza difficilmente nella sua forma caratteristica.

L'acido digallico si scioglie facilmente nell'anilina calda. Se la soluzione viene riscaldata per qualche tempo fino all'ebollizione, col raffreddamento si raccoglie in una massa di cristalli fortemente colorati che si comportano come gallanilide, ma che fino ad ora non ho potuto ottenere incolori.

Mi riservo di esporre più dettagliatamente e svolgendo la parte analitica, queste ricerche che per ora non intendeva che delineare a grandi tratti.

Firenze. Laboratorio di Chimica.

#### **Ricerche sulla esistenza di sostanze alcaloidee nei semi di mais;**

**di OTTORINO LUXARDO.**

Si spossarono a freddo tre chilogrammi di farina sana di mais, con 300 grammi d'una soluzione d'acido solforico puro, 20 %; diluita in conveniente quantità d'acqua. L'estratto liberato per decantazione, dall'amido, dai grassi e dagli albuminoidi insolubili, venne chiarificato e privato dell'eccesso d'acido, coll'acetato basico di piombo. Dopo filtrazione ed evaporazione lenta a b. m., si depurò l'estratto residuo trattandolo ripetutamente coll'alcool assoluto, e quindi filtrato lo si separò dall'alcool colla distillazione (1).

(1) Nei solventi, reattivi e filtri, preparati o depurati, si constatò quel grado di purezza richiesta dall'indagine.



Le prime porzioni dell' alcool distillato, scaldate con potassa, svilupparono basi volatili.

L'estratto acqueo-acido di mais, fu metodicamente spossato: con petrolio leggero; ( $d = 650$ )

con benzolo:

con cloroformio.

Alcalinizzato poscia con ammoniaca, fu nuovamente trattato cogli indicati solventi e coll'alcool amilico.

L'estratto alcalino residuo essiccato completamente al vuoto, alla temperatura dell'ambiente, venne esaurito col cloroformio. Così si ottennero: estratti acidi ed alcalini, corrispondenti ai solventi nominati ed un estratto cloroformico finale.

Tutti gli estratti furono lavati coll'acqua e si notò che il lavamento completo richiese molti lavaggi parziali, durante i quali separavasi una materia bianca, solida, coi caratteri generali assegnati agli albuminoidi (2).

Gli estratti lavati e, *meno l'amilico*, condotti a siccità a b. m., si spossarono con acido cloridrico puro, diluito. Per lenta evaporazione del liquido acido, e consecutiva soluzione acquee e concentrazione al vuoto in presenza di calce, si ottennero specialmente dagli estratti alcalini: dei cloridrati cristallini incolori, ed alquanto sostanza amorfa, bruna o gialla; il tutto solubile o quasi nell'acqua.

Nelle soluzioni acquee dei cloridrati, concentrate e filtrate, si fecero agire metodicamente, i seguenti reattivi: acido solforico concentrato, acido solforico e bicromato potassico, acido picrico, ioduro potassico-iodurato, ioduro mercurico-potassico, acido fosfomolibdico, acido metatungstico, cloruro di platino, cloruro d'oro, idrato potassico.

I reattivi indicati, meno l'acido solforico ed il bicromato potassico, manifestarono reazioni analoghe a quelle generalmente credute caratteristiche per gli alcaloidi: specialmente colle soluzioni dei cloridrati provenienti dagli estratti alcalini e dall'estratto cloroformico finale. Le reazioni più notevoli e pronte si ebbero dall'estratto amilico alcalino.

Il reattivo di Brouardel e Boutny rispose istantaneamente con tutti gli estratti. Però, specialmente dopo il lavoro del prof. Spica, non si può accordare un valore scientifico a tali risultati (3).

(2) Glutine-fibrina, Ritthausen; Zeina, B. Bizio.

(3) P. Spica; Gaz. Chim. anno XI, pag. 486.

## CONCLUSIONI

Tralasciando ogni indagine sulla natura delle sostanze che i solventi isolarono dall'estratto di mais, e fissando l'attenzione sopra i soli derivati cloridrici: è mestieri affermare che diedero coi reattivi generali degli alcaloidi dei precipitati cristallini e amorfi, spesso notevoli per la forma e l'origine. È pure rimarchevole lo sviluppo, di corpi basici volatili, per il trattamento dei cloridrati con idrato potassico a caldo.

Questi fatti conducono ad ammettere, nella farina di mais sano: sostanze azotate che hanno analogia di comportamento chimico cogli alcaloidi e colle ptomaine.

Sembra però probabile che i metodi, in uso per la ricerca degli alcaloidi, basati sullo spostamento della base organica, per opera d'un acido minerale diluito (solforico, cloridrico) ovvero organico (tartarico, acetico), non presentino se usati come mezzo generale di ricerca, sufficiente garanzia di risultati; quando per essi non si giunga ad isolare la base organica, in modo da poterla integrare esattamente (1).

Nel caso di semi vegetali, nei quali esistono alcune sostanze albuminoidi, solubili nell'alcool e nei mezzi acidi ed alcalini, il trasporto di queste sostanze negli estratti e nei cloridrati è temibile. Di questa possibilità è necessario tenere conto, anche se non si voglia accordare soverchia importanza alla più profonda azione che gli acidi diluiti possono esercitare sugli albuminoidi, specialmente a caldo; perchè l'azione può limitarsi, evaporando gli estratti al vuoto alla temperatura ordinaria, dopo avere neutralizzato in massima parte l'acido libero.

Manca quindi una prova indubbia della preesistenza di basi organiche, analoghe o identiche agli alcaloidi, nel seme di mais sano.

(1) I risultati ai quali pervennero varii Autori studiando il seme di mais guasto, non sono concordanti: Il Monselise agendo col metodo Stas-Otto, sopra 300 grammi di farina di mais parzialmente alterata non ottenne reazioni proprie agli alcaloidi.

Però il metodo Stas-Otto non può considerarsi esente da inconvenienti, proprii al trattamento acido della sostanza primitiva. Prof. G. Monselise; Ricerche chimico tossicologiche sopra alcuni campioni di Mais. Mantova, tip. Mondovì 1831.—F. Selmi; Ptomaine od alcaloidi Cadaverici, Bologna, Zanichelli 1881, pag. 138-140.

Da queste considerazioni deriva, che i risultati delle indagini sui semi vegetali, fatte allo scopo di ricercare basi organiche in genere, sono direttamente influenzati dal metodo prescelto nelle ricerche. I metodi Dragendorff e Stas-Otto, specialmente nella parte che riguarda il trattamento preliminare della sostanza e lo spossamento acido degli estratti parziali: non possono considerarsi come metodi generali.

Mantova, Laboratorio dell'Istituto Tecnico.

---

### **Sui cloruri di orto-e metanitrobenzile (1);**

**del Dr. MODESTO ABELLI.**

---

Beilstein e Geitner per l'azione dell'acido nitrico fumante sul cloruro di benzile (2), ottennero insieme al cloruro di paranitrobenzile fusibile a  $71^{\circ}$ , un olio che all'ossidazione con l'acido cromatico forniva principalmente dell'acido nitrodracilico, e Grimaux (3) tornando sullo stesso argomento fece rilevare che in quest'olio si trova disciolta una buona quantità del cloruro suddetto il quale può separarsi col raffreddamento. Più tardi Wachendorff (4) ottenne il cloruro di paranitrobenzile facendo agire il cloro sul paranitrotoluene a caldo, mentre adoperando l'orto—è il metaderivato non poté avere i corrispondenti cloruri. Nell'azione dell'acido nitrico sul cloruro di benzile l'olio si forma sempre in quantità maggiore del prodotto solido, anche adoperando le precauzioni date dallo Strakosch (5) per avere un rendimento maggiore nel paraderivato, cioè raffreddando l'acido nitrico a  $-15^{\circ}$ .

Io mi son proposto di studiare la parte liquida che si ha da questa reazione, ed all'uopo la ho preparata facendo gocciolare il cloruro di benzile su 5 volte il suo peso di acido nitrico a  $1^{\circ}$ , 50 raffreddato con acqua; si precipita con acqua, si raccoglie la sostanza

(1) Estratto dalla tesi di laurea.

(2) *Annalen der Chemie* 139, 337.

(3) *Comptes Rendus* t. 65 p. 211.

(4) *Annalen der Chemie* 185, 271.

(5) *Berliner Berichte* VI, 1056.

solida che si separa e la si sprema sopra un imbuto alla pompa Bunsen, e poscia per mezzo del raffreddamento in un miscuglio frigorifero si toglie dalla parte liquida ancora una discreta quantità del cloruro di paranitrobenzile.

Il prodotto oleoso che si ha in questo modo non si può distillare alla pressione ordinaria o a pressione ridotta poichè si decompone; lavato ripetutamente con acqua, asciugato nel vuoto sopra acido solforico ed analizzato diede risultati poco soddisfacenti, però alla distillazione col vapor d'acqua passò un liquido il quale asciugato nel vuoto su acido solforico ed analizzato diede dei risultati che conducono alla composizione del cloruro di nitrobenzile.

gr. 0,4693 di sostanza diedero gr. 0,8415 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1537 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

gr. 0,4540 di sostanza diedero cc. 29,980 di N a  $0^\circ$  e 760 mm.

gr. 0,2800 di sostanza diedero gr. 0,2205 di  $\text{AgCl}$ , cioè in cento parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
C	48,90	48,98
H	3,62	3,49
N	8,29	8,16
Cl	19,72	20,09

Il liquido così ottenuto è più pesante dell'acqua, appena giallognolo quando è di fresco preparato, ma diventa bruno col tempo si decompone alla distillazione, anche a pressione ridotta, agisce sulla pelle fortemente da caustico e producendo delle bollicine.

Fu ossidato con permanganato potassico, ed allo scopo se ne fecero bollire gr. 25 in apparecchi a ricadere con gr. 28 del sale sciolti in un litro di acqua; quando tutto il permanganato era decomposto se ne aggiunsero ancora gr. 32 sciolti pure in un litro d'acqua.

Dalla soluzione acquosa, operando nel modo suggerito da Monnet, Reverdin e Nölting (1) per la separazione degli acidi nitrobenzoici e mediante una serie numerosissima di cristallizzazioni frazionate degli acidi liberi o dei sali di bario, furono separati gli acidi-para-, orto-, e metanitrobenzoico che furono caratterizzati per mezzo dei punti di fusione trovati rispettivamente a  $239^\circ$ , a  $144^\circ$ , 5 e a  $139^\circ$  e per mezzo di tutte le altre proprietà fisiche di essi e dei loro sali di bario; in riguardo alla solubilità fu trovato per esem-

(1) Berliner Berichte XII, 443.

pio ; pel meta acido 0,268 % a 15° e per l' orto 0,668 % a 15°, mentre secondo Beilstein e Kuhlberg (1) è rispettivamente 0,235 e 0,611 %. Il paraacido come si sa è appena solubile nell' acqua alla temperatura ordinaria.

Il liquido dunque che si forma per l'azione dell' acido nitrico sul cloruro di benzile, e dopo rettificazione per distillazione in una corrente di vapor d' acqua, è costituito dai cloruri di meta e orto-nitrobenzile e contiene in soluzione una certa quantità di paraderivato.

Torino. Laboratorio di Chimica Generale, Dicembre 1882.

### **Sui prodotti di addizione di alcuni terpeni:**

**di PIETRO MAISSEN.**

Secondo i lavori di Tönnies (2) tutti gl'idrocarburi non saturi danno facilmente dei prodotti d'addizione unendosi all'anidride nitrosa. Anche il cloruro di nitrosile in moltissimi casi gode della stessa proprietà. W. A. Tilden (3) fece vedere come quasi tutti i terpeni diano di questi prodotti d'addizione col cloruro di nitrosile, i quali facilmente potrebbero servire a distinguere tra loro i singoli terpeni, (spesso tanto simili l'uno all'altro), secondo la natura del composto ottenuto, e propose di classificare tutti i terpeni in alcuni gruppi, ravvicinando tra loro quelli che combinandosi col cloruro di nitrosile forniscono identici prodotti.

In una serie di ricerche sopra terpeni di diversa provenienza ho potuto rinvenire alcuni prodotti d'addizione che, oltre al gruppo del terpene, contengono gli elementi di una molecola di cloruro di nitrosile e di una molecola di acido nitrico.

Giacchè le proprietà chimiche dei composti ottenuti, per quanto questi siano bianchissimi e ben cristallizzati, sono tali che non ho potuto in alcuna maniera indagarne la costituzione, io mi astengo dal fare veruna ipotesi sulla concatenazione intramolecolare di que-

(1) *Annalen der Chemie* 163, 134.

(2) *Berichte* XI, p. 1511.

(3) *Chem. Society* Maggio 1877.

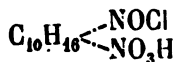
ste sostanze e mi limito a riferirne la preparazione e le principali proprietà.

Le esperienze furono fatte coll'essenza di carvene, coll'essenza di limoni e coll'essenza di arancio, dalle quali venne isolato il terpeno puro e con punto d'ebollizione costante. I prodotti che si ottennero da questi tre terpeni si mostrarono assolutamente identici tra loro ed essendo anche il modo di preparazione identico nei diversi casi, io mi limito a descriverlo per il solo carvene, dando per gli altri composti i soli risultati delle analisi.

Per preparare il derivato del carvene, si satura questo (gr.50) con acido cloridrico gazzoso e seccò, e si mescola a 30 gr. di acido acetico glaciale, a questo miscuglio se ne aggiunge un'altro composto di 70 gr. di nitrito di amile e di 35 gr. di acido nitrico a 1,40°. Il tutto forma un liquido omogeneo bleu-verdastro che dopo qualche tempo, con debole riscaldamento spontaneo, deposita una sostanza bianca cristallina, della quale la quantità aumenta per aggiunta di alcool. È bene di tenere raffreddati fortemente i liquidi durante la reazione.

La nuova sostanza è insolubile nell'alcool, è solubilissima nel cloroformio. Per purificarla si scioglie in quest'ultimo e si precipita con alcool. Essa si presenta in piccoli cristallini duri che fondono a 114°-115° decomponendosi e sviluppando dei vapori nitrosi.

L'analisi le assegna la formula:



#### 1. Analisi del derivato del carvene.

gr. 0,2587 di sostanza	fornirono	gr. 0,4293 di $\text{CO}_2$
		gr. 0,1535 " $\text{H}_2\text{O}$
gr. 0,3208	"	gr. 0,5312 " $\text{CO}_2$
		gr. 0,1892 " $\text{H}_2\text{O}$
gr. 0,3126	"	gr. 0,1723 " $\text{AgCl}$
gr. 0,2204	"	20 $\text{cm}^3$ di azoto $t=16^\circ$

$$B=756,7$$

	calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClO}_4$	I trovato	II
C %	45,36	45,25	45,22
H "	6,42	6,59	6,55
Cl "	13,42	13,60	
N "	10,57	10,53	

#### 2. Analisi del derivato dell'essenza d'arancio.

gr. 0,1951	di sostanza	fornirono	gr. 0,3257	di $\text{CO}_2$
			gr. 0,1479	» $\text{H}_2\text{O}$
gr. 0,1910	»	»	gr. 0,3182	» $\text{CO}_2$
			gr. 0,1343	» $\text{H}_2\text{O}$
gr. 0,3275	»	»	gr. 0,5464	» $\text{CO}_2$
			gr. 0,1974	» $\text{H}_2\text{O}$
gr. 0,2612	»	»	gr. 0,1428	» $\text{AgCl}$
gr. 0,1439	»	»	12,8 $\text{cm}^3$	di azoto $t=19^\circ$
			B=765	
gr. 0,2458	»	»	22,2 $\text{cm}^3$	di azoto $t=17^\circ$
			B=759	

	calcolato	trovato		
	per $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClO}_4$	I	II	III
C %	45,36	45,52	45,43	45,22
H »	6,42	6,71	6,33	6,69
Cl »	13,42	13,52		
N »	10,57	10,21	10,49	

### 3. Analisi del derivato dell'essenza di limoni.

gr. 0,3194	di sostanza	fornirono	gr. 0,5316	di $\text{CO}_2$
			gr. 0,1935	» $\text{H}_2\text{O}$
gr. 0,1785	»	»	gr. 0,0976	» $\text{AgCl}$
gr. 0,3368	»	»	31 $\text{cm}^3$	di azoto $t=18^\circ$
			B=759	
gr. 0,2096	»	»	49 $\text{cm}^3$	di azoto $t=18^\circ$
			B=759,5	
gr. 0,1748	»	»	15,9 $\text{cm}^3$	di azoto $t=19^\circ$
			B=760	

	Calcolato	trovato		
	per $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClO}_4$	I	II	III
C %	45,36	45,39		
H »	6,42	6,72		
Cl »	13,42	13,51		
N »	10,57	10,51	10,44	10,45

Come lo mostrano i risultati delle analisi e le proprietà dei composti, le tre sostanze sono identiche; sottomesse all'azione dei diversi reagenti si decompongono colla massima facilità, dando dei prodotti resinosi e scuri dei quali non ho potuto ottenere alcuno in istato analizzabile.

Modena. Laboratorio del prof. R. Schiff. Dicembre 1882.

**Sull'azione del cloruro di cianogeno  
sul composto potassico del Pirrolo;**

**nota di CIAMICIAN e DENNSTEDT.**

---

Per fare agire il cloruro di cianogeno gassoso sul composto potassico del pirrolo si fece passare mediante una tromba aspirante il gas ben disseccato, in un pallone attraverso a dell'etere anidro nel quale era sospeso il composto pirrolpotassico ridotto in finissima polvere, avendo cura di agitare di tanto in tanto il pallone per evitare che il composto polverizzato si depositasse al fondo.

Il liquido si riscalda, e per impedire l'ebollizione dell'etere bisogna raffreddare esternamente il pallone. Si continua a far passare il gas fino che l'etere acquista l'odore penetrante e caratteristico del cloruro di cianogeno. Ad operazione terminata si filtra il liquido colorato in giallo-bruno dal cloruro potassico che si è formato e si distilla l'etere a b. m.

Il residuo della distillazione è un liquido colorato in bruno, di un odore particolare, che fu sottoposto alla distillazione frazionata. — Il liquido incominciò a bollire, dopo che erano passate le ultime tracce d'etere, intorno ai  $130^{\circ}$ , e la temperatura continuò a salire costantemente durante la distillazione fino a circa  $210^{\circ}$ . Noi abbiamo raccolto separatamente le frazioni che passavano alle diverse temperature, ma anche dopo un'accurata distillazione sistematica delle singole frazioni, non ci è stato possibile d'ottenere in nessun modo un punto d'ebollizione costante. Distillando le singole frazioni si avvertì, che il piccolo residuo che rimaneva nel palloncino si trasformava costantemente, raffreddandosi, in una massa solida e cristallina.

Già dal risultato della distillazione frazionata era prevedibile, che analizzando le singole frazioni, non era da sperare d'ottenere numeri ai quali fosse possibile di ricavare una formola. Non pertanto le analisi sono state fatte ed i risultati delle medesime dimostrarono che le sostanze contenute nel liquido in questione non erano separabili col mezzo della distillazione frazionata.

Le porzioni che passavano intorno ai  $130^{\circ}$  contenevano in gran parte del pirrolo rigenerato nella reazione dal composto potassico;



tutte quante però si coloravano in giallo bruno stando esposte alla aria ed alla luce.

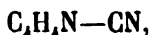
Trattando questi liquidi con nitrato d'argento in soluzione acquosa od alcoolica si ottennero dei precipitati cristallini, i quali però anche dopo averli fatti cristallizzare dall'alcool s'annerivano facilmente, anche avendo la più grande cura di tenerli riparati dalla luce.—Le analisi di questi composti diedero, anch'esse, numeri che non soddisfacevano e nessuna formola.

Non potendo riescire a riconoscere le sostanze contenute nei liquidi descritti, questi furono posti da parte, senonchè riprendendo il lavoro dopo le vacanze estive (circa dopo 4 mesi) si trovarono tutte le frazioni in gran parte solidificate. Si separarono perciò, in ogni singola porzione, i cristalli dal liquido mediante filtrazione con una tromba aspirante e si lavarono con alcool freddo nel quale sono quasi insolubili.

In questo modo si ottenne una serie di frazioni corrispondenti alle diverse porzioni del liquido raccolte separatamente nella distillazione già descritta. Le sostanze solide così ottenute avevano lo aspetto di aghi sottili, lunghi, bianchissimi, e ben presto si manifestarono essere tutte identiche fra di loro, avendo tutte quante lo stesso punto di fusione.

Le singole frazioni furono perciò tutte riunite e cristallizzate ripetutamente dall'alcool bollente. Per raffreddamento si deposero bellissimi aghi bianchi, sottilissimi che vennero separati dall'alcool e seccati nel vuoto. Essi fondono a  $210^{\circ}$ .

Le analisi diedero numeri che corrispondono alla formola :



cioè a quella d'un *cianopirrolo* o *tetrolcianamide*.

I. gr. 0,2973 di sostanza diedero gr. 0,7099 di  $CO_2$  e gr. 0,1262 di  $OH_2$ .

II. gr. 0,1197 di sostanza svolsero 32,5 cc. d'azoto misurati a  $19^{\circ}$  e 746,5 mm. di pressione.

I 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_4H_4N_2$
	I	II	
C	65,12	—	65,22
H	4,72	—	4,35
N	—	30,62	30,42
	<hr/>		<hr/>
	100,46		99,99

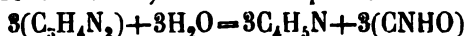
Se si tiene conto però del modo in cui fu ottenuta la sostanza descritta, e del suo punto di fusione elevato, sembra molto probabile che essa sia un polimero di «  $C_5H_4N_2$  ». Noi crediamo di apporci al vero supponendo che essa abbia la tripla formola «  $3[C_5H_4N_2]$  » e riguardandola dunque come una *tetrolcianuramide* o *triletrolmelamina*.

La determinazione della densità di vapore non diede nessun risultato perchè la sostanza, abbenchè sublimabile, non si volatilizza senza scomporsi in parte.

La tetrolcianamide, perchè così la chiameremo più brevemente, è insolubile nell'acqua, quasi insolubile nell'alcool freddo, e poco solubile nell'alcool bollente. Ottenuta per cristallizzazione da questo solvente essa forma degli aghi così sottili che in massa hanno l'aspetto del vetro filato o del cotone, e difficilmente si riesce a polverizzarla.

Essa si volatilizza scomponendosi sopra i  $300^\circ$ .

L'acido cloridrico e l'acido nitrico diluito non servono a scioglierla, essa resta inalterata anche bollendo la sua soluzione alcoolica coll'acido cloridrico. Si scioglie nell'acido nitrico concentrato. Trattata coll'acido solforico concentrato prende un colore rosso bruno che diviene nero col riscaldamento. La potassa acquosa non l'altera nè la scioglie; bollita con potassa alcoolica si ottiene pirrolo e probabilmente acido cianurico, secondo l'equazione:



Se si riscalda con potassa alcoolica concentratissima o con potassa solida si ottiene pirrolo, acido carbonico ed ammoniac.

Riscaldandola in tubi chiusi con acido cloridrico a  $200^\circ$  si resinifica completamente.

La sua soluzione alcoolica non dà un composto insolubile col nitrato d'argento, mentre invece, come fu detto avanti, si è potuto ottenere un tale composto dai liquidi dai quali fu ricavata.

La tetrolcianamide ha un comportamento che somiglia moltissimo a quello della difenilcianamide, alla quale sostanza essa corrisponde perfettamente:



Difatti quest'ultima ottenuta da Weith (1) in modo analogo, cioè trattando la difenilamina col cloruro di cianogeno gassoso, è anch'essa un polimero del composto «  $C_{13}H_{10}N_2$  » fonde a  $292^\circ$  e re-

(1) Berl. Ber. VII, 843.

siste all'azione dell'acido cloridrico bollente, scomponendosi invece colla potassa fondente in acido carbonico, ammoniaca e difenilamina.

È molto probabile dopo quanto si è detto, che il liquido che si ottiene per l'azione del cloruro di cianogeno sul composto potassico del pirrolo, contenga il composto semplice della formola:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$ , il quale poi lentamente si trasforma nella sostanza polimerizzata che abbiamo descritta. Probabilmente la reazione non avverrà soltanto secondo l'equazione:



ma si formeranno inoltre, per processi secondarii, altre sostanze che mescolate alla vera tetrolcianamide rendono oltremodo difficile lo studio della medesima.

Roma. Istituto Chimico.

**Sulla sintesi di composti piridici  
per mezzo dell'etere diacetico e dell'ammonaldeide:**

**di ARTURO HANTZSCH.**

(Estratto della Redazione)

Come è noto quei prodotti organici notevolissimi conosciuti col nome di basi piridiche furono scoperti, fra i prodotti della distillazione secca delle sostanze animali, da Anderson nel 1851. Egli isolò numerosi omologhi della formola generale  $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$ , fra i quali sono più importanti i primi quattro termini:

Piridina  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$   
Picolina  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$   
Lutidina  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$   
Collidina  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$

La determinazione della composizione razionale di queste sostanze ha presentato una grande difficoltà, non ostante che talune di queste basi siano state ottenute per sintesi. Baeyer pel primo (1)

(1) Annalen 155, 281.

ottenne la collidina riscaldando l'ammonaldeide; in seguito l'ottennero Krämer (1) per l'azione dell'ammoniaca sul cloruro di etilidene e Wurtz (2) dell'aldolammoniaca. Baeyer fu anche il primo a mostrare che la formazione della collidina era preceduta da quella di un prodotto intermedio, la crotonalammoniaca, che per lo scaldamento si scinde in acqua e collidina ed ottenne in modo analogo la picolina dall'acroleinammoniaca (3) mostrando che le basi piridiche si formavano per condensazione dei derivati ammonici delle aldeidi. Egli ottenne inoltre dal tribromoallile un isomero della pi-

colina che rappresentò con la formola  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{matrix} \text{N}$ . Finalmente la piridina stessa fu ottenuta da Chapman e Smith disidratando il nitrato di amile (4) e da Ramsay (5) per la combinazione dell'acido cianidrico con l'acetilene. Quest'ultimo nel 1878 annunziava anche l'ipotesi che la piridina doveva considerarsi come benzina nella quale un gruppo trivalente  $\text{CH}'''$  era sostituito da un atomo trivalente di azoto. Koerner estese questo modo di considerazione alla chinolina, la quale sta alla piridina nelle stesse relazioni che la naftalina alla benzina, opinione confermata dalla sintesi della chinolina fatta da Baeyer (6) dai derivati dell'acido ortoamidofenilpropionico. E poichè questa base dà acido piridindicarbonico, come la naftalina acido ftalico, e da esso può ottenersi la piridina, restava anche confermato il modo di vedere sulla piridina. Inoltre il comportamento all'ossidazione degli omologhi della piridina, e della chinolina, ha mostrato che essi derivano da quelle per sostituzione all'idrogeno di radicali alcoolici, come gli omologhi della benzina derivati dalla benzina. Così la picolina fu riconosciuta come un miscuglio di due metilpiridine isomere, la lutidina dall'olio animale come dimetilpiridina, quella dalla cinconina come etilpiridina e la collidina come trimetilpiridina.

È però da considerare che il solo processo sintetico nel quale si ottengono basi piridiche in certa quantità, la condensazione cioè delle aldeidiammoniache, è assai oscuro, e non ostante che em-

(1) Berichte 2, 399.

(2) Idem 8, 1199.

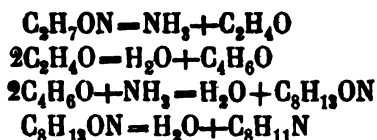
(3) l. c.

(4) Annalen, Suppl. 5, 329.

(5) Jahresbericht 1877, 436.

(6) Berichte 12, 1320.

piricamente possa p. es. così formularsi la formazione della collidina:



però è difficile interpretarlo razionalmente.

L'autore espone in questa importante memorie un processo di sintesi dei composti della serie piridica fondato sulle seguenti reazioni. Riscaldando etere diacetico con aldeidato ammonico si forma per la seguente reazione:



Un composto  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$  (etere idrocollidindicarbonico) il quale moderatamente ossidato perde  $\text{H}_2$  e si trasforma in etere collidindicarbonico; quest'ultimo saponificato fornisce il sale potassico di un acido collidindicarbonico  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  che per la distillazione secca dà la collidina. Inoltre quest'acido collidindicarbonico, che contiene tre metili, all'ossidazione fornisce per successiva ossidazione di questi metili tre nuovi acidi: lutidintricarbonico, picollidintetracarbonico e piridinpentacarbonico, dai quali per distillazione secca possono ottenersi lutidina, picolina e piridina.

#### 1. Preparazione e proprietà dell'etere idrocollidindicarbonico.

Si prepara scaldando in un bicchiere a fondo sottile 52 gr. (2 mol.) di etere diacetico e 13,5 gr (1 mol.) di aldeidato ammonico; questo si scioglie in principio dando un liquido chiaro, che s'intorbida continuando lo scaldamento per separazione di acqua, mentre la reazione si fa spontaneamente più energica; la reazione si compie in 5 minuti: si aggiunge allora al prodotto ancor caldo circa un egual volume di acido cloridrico diluito, con che si rapprende in una massa dura quasi bianca. Purificato per cristallizzazione dall'alcool, l'etere idrocollidindicarbonico si presenta in tavole dure, è fusibile a  $131^\circ$  e bolle a  $315^\circ$ .

2. Derivati alogenici dell'etere idrocollidindicarbonico. Questo composto si combina con estrema facilità col bromo ed il cloro dando composti caratteristici che sono ora prodotti di sostituzione ora di addizione.

L'autore descrive:

Il dibromuro dell'etere dibromo-idrocollidindicarbonico:  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3\text{N.H}_2\text{Br}_2$ .

Il dibromuro dell'etere dibromo-collidindicarbonico:  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_2$

$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{N}.\text{Br}_2$  che si forma ossidando con acido nitrico fumante il composto precedente.

Il *dicloruro dell'etere pentacloro-collidindicarbonico*:  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_5(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{N}.\text{Cl}_2$ .

3. *Prodotti di ossidazione dell'etere idrocollidindicarbonico e suoi derivati.*

L'ossidazione per la produzione dell'*etere collidindicarbonico* :

$\text{C}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  avviene nettamente e quantitativamente adoperando nitrito etilico. Si scioglie l'etere in un egual volume di alcool e vi si fa passare una corrente di acido nitroso sino a che non intorbidia più per l'aggiunta di HCl diluito ; quindi si distilla l'alcool a b. m. si tratta con una soluzione diluita di carbonato sodico, si pesa l'olio pesante e si distilla. Bolle a  $308-310^\circ$  ed ha il p. sp. di  $1,087$  a  $15^\circ$ .

Quest'etere ha i caratteri di una base debole e l'autore ne descrive il cloridrato, il cloroplatinato, il nitrato, il jodidrato, un trijoduro  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}.\text{HI}.\text{I}_3$  ed il prodotto di addizione col joduro metilico.

Questo etere è saponificato per leggiero scaldamento con potassa alcoolica e fornisce il sale potassico dell'*acido collidindicarbonico*, che cristallizza in gran parte, e che è quasi completamente precipitato per aggiunta di etere alla soluzione alcoolica : dal sale potassico si ha il sale piombico per precipitazione col nitrato piombico, e da esso l'acido libero per l'azione di  $\text{H}_2\text{S}$ .

L'acido collidindicarbonico si scioglie poco nell'acqua fredda, lentamente, ma in considerevole quantità, in quella bollente e cristallizza in aghetti, che ad altissima temperatura si decompongono senza fondersi.

L'a. ne prepara e descrive i sali di potassio, calcio, bario, magnesio, argento, rame, non che il cloridrato ed il cloroplatinato, essendo esso come l'acido piridincarbonico dotato della facoltà di combinarsi agli acidi minerali energici.

Finalmente l'acido collidindicarbonico, distillato a secco con calce sotto forma di sale potassico, fornisce una collidina (trimetilpiridina) che l'autore indica con  $\beta$  per distinguerla dalla collidina fin ora conosciuta con la quale non è identica.

La  $\beta$  *collidina* bolle a  $171-172^\circ$ , ha a  $15^\circ$  il p. sp. di  $0,917$ , e si distingue pure dalla collidina ordinaria ( $\alpha$  collidina) per i caratteri dei suoi sali. L'autore ne prepara il cloroplatinato, il jodidrato, il cloroaurato, il bicromato, ed il composto con il joduro metilico.

4. *Azione dell'acido cloridrico sull'etere idrocollidindicarbonico.*

Per l'azione dell'acido cloridrico secco sopra una soluzione etera diluita di etere idrocollidindicarbonico si forma dell'etere collidindicarbonico, ma l'autore non è riuscito ad isolare il prodotto complementare della reazione. Se invece si fa agire l'acido cloridrico acquoso (al 25 %) scaldando a 100°, allora si produce cloruro di etile, CO<sub>2</sub> e si forma l'etere dell'acido diidrocollidinmonocarbonico



prietà debolmente basiche: contemporaneamente si ottiene una sostanza di carattere simile alle ossialdine, ed una piccola quantità di un composto privo di azoto, bollente a 257-260° e della composizione C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>.

L'etere diidrocollidinmonocarbonico, ossidato con l'acido nitroso in soluzione alcoolica, perde 2 at. d'idrogeno e si trasforma in *etere idrocollidinmonocarbonico*.

Finalmente riscaldando l'etere idrocollidindicarbonico con HCl diluito a 120-130° si eliminano ambedue i carbossili e gli etili e si ottiene dell'*idrocollidina* C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N.

È questo un liquido incolore, di reazione fortemente alcalina, bollente fra 175 e 180°; un poco solubile nell'acqua calda.

Oltre a questa base si ottiene pure nella reazione cennata, un polimero di essa: la *tetraidrodicollidina* C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, bollente a 255-260, ed un composto privo di azoto della composizione C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O, che si combina al solfito sodico e che l'autore considera come un chetone (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>.CO.CH<sub>3</sub>.

5. *Prodotti de l'ossidazione dell'acido collidindicarbonico*. Come fu accennato in principio si ottengono acidi lutidinetricarbonico, picolintetracarboneo, piridinpentacarboneo,

L'acido lutidinetricarbonico C<sub>5</sub>N  $\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (COOH)_3 \end{array} \right\}$  si ottiene ossidando gr. 28,5 del sale potassico dell'acido collidindicarbonico, con gr. 31,6 di permanganato sciolto in un poco più di un litro d'acqua. Cristallizza dall'acqua con 2H<sub>2</sub>O, a 120° diventa anidro e fonde da 200° 212° perdendo CO<sub>2</sub>. L'autore ne descrive i sali di bario, calcio, magnesio, argento, ed il sale monopotassico, ed accenna che si combina all'acido cloridrico concentrato.

Distillando il suo sale potassico con calce, si ottiene un olio, dal quale per distillazione frazionata può separarsi una porzione bollente a 154-155, di proprietà basiche, il cui cloroplatinato, ha la composizione di quello della *lutidina*.

. L'acido picolintetracarboneo C<sub>5</sub>N  $\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ (COOH)_4 \end{array} \right\}$  si prepara come il

precedente impiegando la quantità doppia di permanganato. Cristallizza con  $2H_2O$ , solubilissimo nell'acqua, meno nell'alcool, poco nell'etere, si fonde a  $199^\circ$  decomponendosi. L'autore ne ha studiato i sali *bi e tri potassico*, quello di *calcio* e quello di *magnesio*. Da esso fu ottenuta la *picolina* sotto forma di un liquido bollente a  $135^\circ$ , ma in così piccola quantità da non poter risolvere con quale delle tre picoline conosciute sia identica.

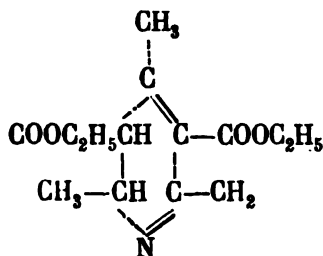
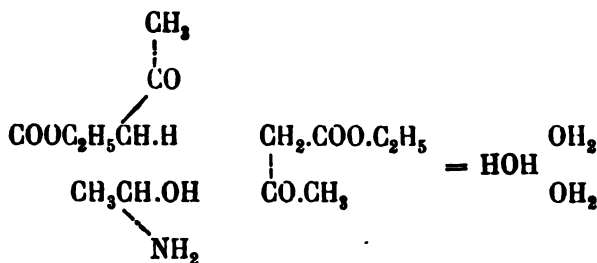
L'*acido piridinpentacarbonico* si forma ossidando 12 gr. di sale potassico dell'acido collidindicarbonico con gr. 38 di permanganato. Cristallizza anch'esso con  $2H_2O$ , è estremamente solubile nell'acqua, nell'etere è quasi insolubile; ha reazione e sapore fortemente acidi, a  $120^\circ$  perde l'acqua di cristallizzazione e si decompone completamente da  $200$  a  $220^\circ$  senza fondersi.

I sali studiati sono quelli di *potassio* (penta, tetra e tri) quello di *bario* neutro, quello *bicalcico*, il *tetracalcico monoammonico*, ed un *sale doppio* ottenuto con quello monopotassico e l'ossalato acido di potassio.

Quest'acido fornisce, in modo analogo ai precedenti, della *piridina* per la distillazione secca; l'autore ne ha ottenuto in piccola quantità, ma pur sufficiente per identificarla.

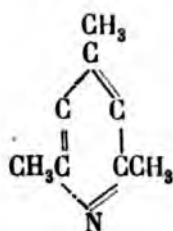
6. *Considerazioni generali.* Dalle considerazioni generali che l'autore fa seguire alle esperienze precedenti toglieremo soltanto ciò che concerne la struttura dell'etere idrocollidindicarbonico e della  $\beta$  collidina.

In quanto al primo l'autore ne interpreta nel modo seguente la formazione :

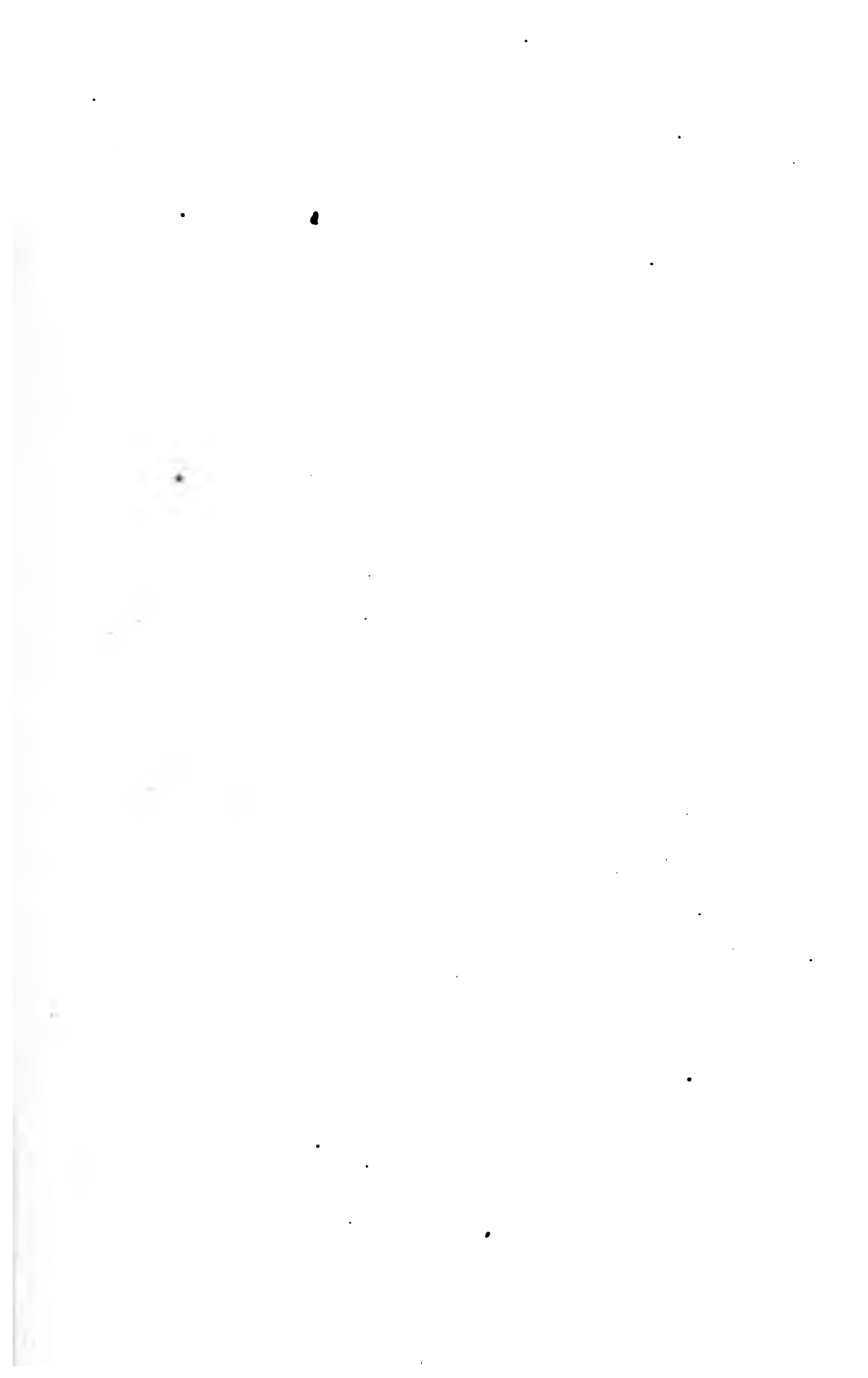




D'onde nasce che la  $\beta$  collidina deve essere *trimetilpiridina* *simmetrica*:




---



## **Intorno alla metaamidobenzamide;**

**per UGO SCHIFF.**

---

Acidi nitrobenzoici mescolati furono trasformati in sali baritici, allo scopo di separarli secondo il metodo di Griess. L'acido *meta* fu trattato con una quantità equivalente di pentacloruro di fosforo ed il prodotto liquido fu gradatamente scaldato sino a 140°, per liberarlo dalla maggior parte di ossicloruro di fosforo. Il residuo veniva versato a poco per volta ed agitando in un eccesso di ammoniaca acquosa abbastanza concentrata e raffreddata, e poche ore dopo si separava per filtrazione la nitrobenzamide formata. Lavata coll'acqua fredda e cristallizzata dalla bollente, la nitrobenzamide fu trasformata in amidobenzamide mediante il solfidrato ammonico incolore. Tutte queste operazioni si compiono con facilità e danno delle quantità quasi teoriche di prodotto di facile purificazione, quando si adopera dell'acido benzoico puro.

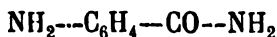
Acido benzoico industriale preparato dal toluene e contenente dei composti clorurati condusse a perdite notevoli per via della formazione di materie resinose, che rendono oltre a ciò la purificazione assai difficile.

Il metodo di preparazione sopracitato è da preferirsi anche a quello della trasformazione dell'etere nitrobenzoico. È vero che quest'ultimo corpo conduce di primo colpo ad un preparato molto bello ma a freddo la reazione esige molto tempo ed a caldo si subisce una grande perdita per la formazione di sale ammonico.

La purificazione dell'etere nitrobenzoico mediante distillazione nel vuoto sarebbe la più semplice ma essa conviene soltanto per piccola quantità.

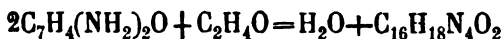
Con quantità maggiore si ha dei sussulti che rendono l'operazione quasi impossibile, anche quando si adoperano i soliti rimedj.

Le amidobenzamidi



rinechiudono due gruppi  $\text{NH}_2$  essenzialmente differenti nelle loro fun-

zioni chimiche, e tale differenza si mostra in modo pronunziato di fronte a dei gruppi aldeidici. Questi ultimi agiscono con facilità sul gruppo  $\text{NH}_2$  ammesso nel nucleo della benzina, mentre che la carboamide ( $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) non viene attaccata che con difficoltà. Le aldeidi solubili nell'acqua agiscono già a freddo sulla soluzione acquosa dell'amidobenzamide. In questo modo le aldeidi acetica, butirica e valerica danno subito, o dopo pochi minuti dei composti bianchi, che si separano in forma di polveri fine e che si colorano all'aria in giallo e poi anche in rosso più o meno intenso. La reazione si fa con eliminazione di acqua già in soluzione acquosa molto allungata e si esaurisce quasi completamente per le quantità messe in azione. L'aldeide acetica p. es. agisce dietro l'equazione:



A quest'ultima formola corrispondono bene le analisi seguenti:

	Sostanza	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
I.	0,2390	0,5630	0,1295
II.	0,2562	0,6040	0,1384
III.	0,2400	0,5661	0,1365

e da queste si calcola in valori centesimali:

	I	II	II	formola
C	64,25	64,36	64,32	64,43
H	6,05	6,01	6,30	6,04

Il preparato III era colorato in rosso scarlato, dopo essere stato due volte purificato dall'alcool.

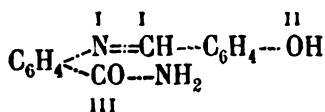
I derivati amidobenzamidici delle tre aldeidi testè nominate sono assai poco solubili nell'acqua, ma solubili in ogni proporzione nell'alcool. Nella ossidazione con acido nitrico contenente piccola quantità di acido cromatico si osserva una colorazione violetta assai fugace. L'amidobenzamide trattata colla soluzione di furfurolo dà uno di quei derivati di magnifico colore rosso, cremesino, come io l'ho descritto per gli acidi amidati aromatici, ma tale colorazione non si ha più coi derivati aldeidici, ai quali d'altronde mancano anche le proprietà basiche. Alla *etilidenamidobenzamide*  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$  spetta perciò la formola di struttura:



Se si scaldano questi composti in tubi chiusi con eccesso di aldeide a  $100-120^\circ$ , allora si osserva una ulteriore eliminazione di acqua ed allora i residui aldeidici entrano anche nel gruppo carboamidico. Adoprando le aldeidi nominate non ho potuto ottenere

dei prodotti che offrono tutte le guarentigie di sostanza pura e non me ne sono ulteriormente occupato, dopo avere trovato che le aldeidi aromatiche conducono molto più facilmente a prodotti bene caratterizzati.

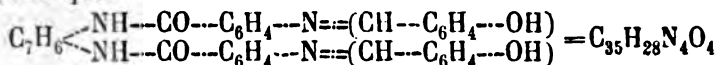
Mescolandosi una soluzione acquosa, e satura a freddo di aldeide salicilica con una soluzione acquosa ed allungata di metaamidobenzamide, allora fra non molto si separano degli aghi giallastri risplendenti, molto solubili nell'alcool e nell'acqua calda. La soluzione acquosa calda rinchiude il composto in parte dissociato e mediante continuata ebollizione di questa soluzione si può riuscire a sdoppiare la maggiore parte del composto nei suoi due componenti. Si può anche ottenere delle soluzioni dissociate, che danno un deposito del composto tanto coll'aggiunta di un eccesso di aldeidi, quanto con uno di amidobenzamide; sono appunto queste soluzioni, depositano alle volte dei magnifici aghi appiattiti, colore d'oro del nuovo composto. Esso corrisponde alla formola di una amidobenzamide ortossibenzilenica:



		calcolato
0,2312	davano	0,5929 CO <sub>2</sub> = 69,94 % C
		70,0
0,1054	H <sub>2</sub> O =	5,06 % H
		5,0

Cristallizzato dall'acqua e disseccato sull'acido solforico, il composto fonde a 186°; dall'alcool cristallizza di aspetto meno bello e fonde poi parecchi gradi più basso. Altri residui aldeidici possono esservi introdotti, se le aldeidi agiscono a temperatura più elevata. Quando si fa bollire a ricadere coll'aldeide benzoica, allora si osserva una copiosa eliminazione di acqua e dopo un'ora all'incirca la soluzione si rappiglia in una massa gialla, dura e indistintamente cristallina. Essendo questa quasi insolubile in acqua, alcool, etere, toluene, cloroformio e solfuro di carbonio, egli è facile liberarla dall'eccesso di aldeide benzoica. Per questo composto benzilato non ho trovato che un solo buon solvente, il fenol; ma esso lo scioglie con facilità tale, che anche le soluzioni assai concentrate non depositano cristalli. Adoperando invece una miscela di 2 volumi di fenol ed 1 vol. di alcool assoluto, si riesce a piccole scagliette giallastre, che poi si lavano coll'alcool. Questo composto è assai più stabile di quello salicilico dal quale esso si forma e carbonizza ad alta tem-

peratura senza fondere. La composizione non è, come si potrebbe supporre quella di un derivato benzilenico



ma esso rinchiude una molecola di acqua di meno e l'analisi conduce invece alla formola  $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ . Di fatti due preparati differenti condussero ai valori seguenti :

	Sostanza	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
I.	0,2490	0,6953	0,1091
II.	0,2361	0,6385	0,1040

ed in valori centesimali :

	I	II	$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$
C	76,16	76,10	76,36	75,94
H	4,86	4,88	4,73	4,93

Vista l'insolubilità del composto egli non può in via diretta provarsi, che l'ulteriore eliminazione di acqua si faccia a spese dei due ossidrili fenici. In favore di una tale ammissione parla del resto il fatto, che l'anidride acetica non vi agisce semplicemente sostituendo, ma vi si addiziona direttamente. La reazione si fa lentamente ed il composto si scioglie a poco a poco nell'anidride, quando durante un giorno si fa bollire con un forte eccesso di anidride. Col raffreddamento non si depone nulla, neppure dopo avere eliminata una gran parte dell'anidride. Il composto acetico si depone dall'alcol bollente in forma di una polvere cristallina gialla e più tardi anche in aghetti. Due composti acetici ottenuti dai due preparati del composto benzilenico, davano coll'analisi:

	Sostanza	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
I.	0,2741	0,7165	0,1233
II.	0,2410	0,6351	0,1054

da cui si calcola in parti centesimali :

	I	II	$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$
C	71,3	71,9	71,8
H	5,0	4,9	4,9

Il composto sciolto a dolce calore in poco acido solforico concentrato e bollito poi con poche gocce di alcool e di acqua, dà dell'etere acetico. Verso  $220^\circ$  il composto si decompone gonfiando e fondendo parzialmente.

Da questo composto acetico credevo di potere ottenere il summenzionato composto  $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ , decompone il primo coll' ammoniacca acquosa allungata e tiepida, ma non ottenni altro del com-

posto con 76 % di carbonio, senza che si formassero altri prodotti in quantità notevole.

Gr. 1,937 del composto acetico davano 1,541 del composto originale, mentre che se ne avrebbe dovuto ricavare gr. 1,634.

Quando viene distillato l'alcool che ha servito per separare il composto acetico dalla sua soluzione acetica, allora si depone prima un'altro poco del composto acetico medesimo.

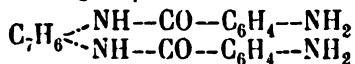
L'alcool rinchiude allora ancora un altro composto assai solubile, che si precipita coll' acqua e che si cristallizza più volte dall'alcool allungato. Differenti frazioni provenienti dalle due operazioni sopracitate, davano i seguenti valori analitici :

	Sostanza	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
I.	0,2411	0,6234	0,1100
II.	0,2510	0,6520	0,1180
III.	0,2600	0,6723	0,1158
IV.	0,2430	0,6277	0,1152

ossia in centesimi :

	I	II	III	IV
C	70,52	70,84	70,52	70,40
H	5,07	5,22	4,95	5,20

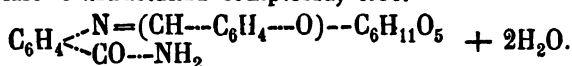
Questi valori stanno assai vicini alla composizione della salicamidobenzamide con 70 % C e 5 % H; ma i due composti differiscono essenzialmente nelle loro proprietà. Il composto analizzato non è solubile nell'acqua, non dà aldeide salicilica nell'ebollizione né coll'acqua né coll'acido cloridrico allungato, ma in quest'ultimo caso si forma un poco di aldeide benzoica. Con acido solforico ed alcool non si forma etere acetico, ma dopo ossidazione con poco miscuglio cromatico si può coll' alcool ottenere dell'etere benzoico. Finalmente il composto fonde già a 115-118°. Le piccole quantità che si trovavano alla mia disposizione non mi permettevano altre indagini, ma non sembra improbabile, che questo composto si sia formato dalla combinazione benzilata, mediante semplice eliminazione del residuo salicilico. In questo caso gli spetterebbe la formola:



la quale richiede 70 % C e 5,5 % H, valori questi ancora prossimi a quelli trovati, massime quando si pone mente alla probabilità, che il composto, a seconda del suo modo di preparazione, potere facilmente rinchiudere un poco di un composto più ricco in carbonio. Il composto non si combina cogli acidi e non dà la reazione rossa col furfurol. Questi due fatti parlerebbero piuttosto in favore

dell'ammissione che il residuo della benzaldeide concateni gli altri due gruppi  $\text{NH}_2$ , ma allora si dovrebbe nello stesso tempo ammettere una migrazione nella molecola e per concedere questa si vorrebbero studj più estesi di quelli che io poteva istituire con questo prodotto secondario.

Si può facilmente ottenere un *glucoside* della salicilamidobenzamide mediante una parte di amidobenzamide e due parti glucosalicilaldeide (elicina) sciolte in dieci parti di acqua calda. Col raffreddamento si ottiene una massa cristallina, che si cristallizza più volte dall'acqua. Si riesce in questo modo a degli aggregati sferici di squame incolore o leggermente giallastre di una combinazione di composizione abbastanza complessa, cioè:



glucosalicilamidobenzamide.

Gr. 0,7435 disseccati all'aria perdono sino a  $110^\circ$

0,0615 di acqua = 8,27 %

$2\text{H}_2\text{O}$  richiedono 8,22 %

Sopra l'acido solforico non se ne va che la metà dell'acqua. In tale modo disseccato :

1,5595 perdono sino a  $110^\circ$ :

0,0658 di acqua = 4,23 %

$\text{H}_2\text{O}$  richiede 4,28 %

0,2460 disseccati sull'acido solforico davano :

0,5156  $\text{CO}_2$  = 57,15 % C calcolato 57,14 C

0,1276  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,76 % H 5,72 H

La sostanza in questa maniera disseccata e poi esposta all'aria umida, si combina di nuovo con una molecola di acqua :

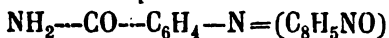
1,3680 di sostanza aumentavano di 0,0575 trovato 4,20 % calcolato 4,28 % di acqua.

Il composto anidro fonde a  $112^\circ,5$ - $113^\circ$  in una massa vetrosa gialla, che subito si fa opaca quando la si bagna di acqua, che poi la scioglie di nuovo a caldo e la depone in cristalli col raffreddamento. Scaldato con acido cloridrico allungato dà dei vapori contenenti aldeide salicilica e la soluzione rinchiude glucosio e cloridrato di amidobenzamide.

L'amidobenzamide sciolta nell'alcool e bollita a ricadere con una soluzione alcoolica di isatina, vi si combina con eliminazione di acqua. Se il composto si separa lentamente dalla soluzione alcoolica, allora forma dei cristalli più grandi di colore arancio, ma più facilmente il composto si precipita rapidamente ed allora assume



la forma di una polvere cristallina gialla pesante, poco solubile nell'acqua e nell'alcool. La composizione della *isatamidobenzamide* è



calcolato

$$\begin{array}{rcl} 0,1530 \text{ davano } 0,3807 \text{ CO}_2 = 67,86 \% \text{ C} & 67,92 \text{ C} \\ 0,0609 \text{ H}_2\text{O} = 4,41 \% \text{ H} & 4,15 \text{ H} \end{array}$$

Comincia a fondere a 280°, colorandosi in bruno, subito dopo si decompone gonfiando fortemente. Si scioglie difficilmente nell'aldeide benzoica bollente con eliminazione di acqua. La soluzione raffreddandosi si rappiglia in una massa solida, che viene lavata coll'acqua. Il residuo viene sciolto nell'acido acetico glaciale e sopra la soluzione si mette con precauzione il doppio volume di alcool, in modo che i due strati ci mescolano lentamente per diffusione. Separasi in questa maniera una sostanza gialla cristallina, la quale, bollita coll'acido cloridrico, sviluppa dei vapori di aldeide benzoica.

Questo composto, formato per concatenazione di due molecole di *isatamidobenzamide* mediante un residuo della benzaldeide, dovrebbe avere la formula:

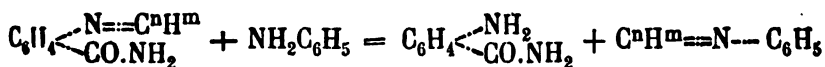


In una sola analisi ottenni un forte eccesso di idrogeno:

$$\begin{array}{rcl} 0,2545 \text{ davano } 0,6718 \text{ CO}_2 = 71,98 \% \text{ C} & \text{calcolato } 71,8 \text{ C} \\ 0,1080 \text{ H}_2\text{O} = 4,70 \% \text{ H} & 4,2 \text{ H} \end{array}$$

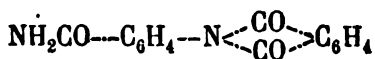
Questo composto si comporta del resto in un modo del tutto indifferente e non essendo riuscito ad ottenerlo puro e bene cristallizzato, non me ne sono ulteriormente occupato.

I composti che si formano della *metaamidobenzamide* mediante le aldeidi acetica salicilica e glucosalicilica vengono facilmente decomposti nel riscaldamento coll'anilina. Quest'ultima si unisce col residuo aldeidico, mentrechè viene ripristinata l'*amidobenzamide*, a seconda della equazione generale:



La *metaamidobenzamide* non viene attaccata dall'anilina nè direttamente, nè in istato nascente. La stessa reazione si ha anche coll'*isatamidobenzamide*, soltanto ch'essa si compie meno facilmente:

In un modo del tutto simile si decompone coll'anilina anche la *italamidobenzamide*:



facendo nascere della *fenitalimide*.

La ftalamidobenzamide fu preparata fondendo insieme 6 parti di amidobenzamide con 7 parti di anidride ftalica e cristallizzando il prodotto da una grande quantità di alcool bollente. È quasi insolubile nell'acqua, ma cristallizza dall'alcool in aggregati di aghi fini incolori:

			calcolato
0,2231	davano	0,5529 CO <sub>2</sub> = 67,60 % C	67,67
		0,0763 H <sub>2</sub> O = 3,80 % H	3,76

fonde a  $240-241^\circ$  e si rappiglia in cristalli col raffreddamento, che fondono di nuovo alla medesima temperatura. Questo composto è l'amide dell'acido ftalamidobenzoico, già descritto da Gabriel (Berichte XI, p. 2262) Per questo acido ho osservato il punto di fusione  $282-284^\circ$  mentre che Gabriel indica  $276^\circ$ . Ma sarà nondimeno lo stesso acido, che forse avrà contenuto un poco di una sostanza estranea, come p. es. la fenilftalimide, la quale facilmente abbassa il punto di fusione dell'acido ftalamidobenzoico anche di 20 a 25 gradi. L'azione dell'anilina e di alcune amidi sull'acido ftalamidobenzoico è stata studiata nel mio laboratorio da A. Piutti

Egli ha osservato alcune decomposizioni di un certo interesse, delle quali fra poco tratterà in particolare memoria.

---

#### **Studi sul potere rotatorio dispersivo delle sostanze organiche;**

**memoria del dott. RAFFAELE NASINI.**

---

Sul potere rotatorio dispersivo delle sostanze attive non esistono che pochi lavori e questi assai incompleti. E veramente lasciando da parte le sostanze che possiedono il potere rotatorio soltanto quando sono cristallizzate, molte delle quali sono state studiate sotto ogni aspetto, e venendo a quelle sostanze organiche che sono attive allo stato amorfo, noi non troviamo nella letteratura altri lavori completi che quelli sull'acido tartarico, il quale acido dopo le ricerche di Biot, di Gernez, di Krecke, di Arndsten si può ritenere come perfettamente studiato. — E non è a dirsi che il soggetto mancasse di interesse. Prima di tutto era da provarsi rigorosamente se per le sostanze organiche si mantenevano tra i poteri rotatori speci-

fici e le rispettive lunghezze d'onda dei diversi raggi quelle relazioni che erano state stabilite pel quarzo, date come probabili per altre poche sostanze per le quali si era osservato un modo di dispersione approssimativamente analogo. Dal lato chimico poi era da vedersi se il potere rotatorio dispersivo variava con la concentrazione delle soluzioni e, nel caso, in che modo variava: quale influenza esercitava il solvente, vale a dire se, trattandosi di un solvente che induceva variazioni nel potere rotatorio specifico, veniva anche a variare il potere dispersivo, ovvero se si manteneva questo costante in modo da potersi prendere questo a preferenza di quello come distintivo caratteristico del corpo indipendentemente e dalla concentrazione delle soluzioni e dalla natura del solvente medesimo. Ed altra importante questione è quella di vedere se i composti organici dotati di analogie chimiche hanno potere dispersivo uguale: giacchè se per una data serie di sostanze isomere od omologhe per es. il potere dispersivo non si mantiene costante è quasi inutile volere stabilire, come più volte si è tentato, delle relazioni fra il potere rotatorio molecolare e la costituzione dei composti del carbonio. Altre questioni pure vi sarebbero: la influenza della temperatura, la influenza dello stato fisico del corpo ecc. Alcune di queste questioni furono studiate ma, ripeto, soltanto per l'acido tartarico il quale, per le anomalie che offre, si è ritenuto e si ritiene tuttora come una eccezione.

Scopo del mio lavoro è appunto di dare un contributo per colmare questa lacuna. Io mi sono proposto di studiare il potere rotatorio dispersivo di alcuni dei numerosi derivati santonici per indagare: 1° se per queste sostanze fra il potere rotatorio specifico e la lunghezza d'onda dei diversi raggi esistono le stesse relazioni che sono state stabilite pel quarzo e per altri composti cristallizzati (jodato e perjodato di sodio ecc.); 2° se la natura del solvente e la concentrazione delle soluzioni fanno variare il potere rotatorio dispersivo nel modo stesso che fanno variare il potere rotatorio specifico; 3° se le santonine isomere, gli eteri dell'acido parasantonico e santonico hanno lo stesso potere dispersivo. Alcune relazioni tra i poteri rotatori molecolari di questi corpi, determinati rispetto alla riga D, già sono state stabilite da Carnelutti e da me (1); 4° se gli eteri allilico e propilico sia dell'acido santonico che

(1) *Studi sul potere rotatorio dei derivati della Santonina* di G. Carnelutti e R. Nasini. — *Gazzetta chimica italiana* t. X, pag. 256. — *Atti della r. Acc. dei Lincei*, vol. V, serie 3.<sup>a</sup>

parasantonico hanno lo stesso potere rotatorio molecolare. Carnelutti ed io trovammo che presso a poco il potere rotatorio molecolare è uguale, ma però sempre un pò inferiore quello del composto allilico. La differenza però è così piccola che può benissimo essere attribuita ad errori di osservazione. Esperimentando con raggi di una refrangibilità maggiore del giallo è chiaro che, se una differenza esiste, essa deve rendersi più palese e quindi la questione può esser decisa.

Non credo inutile di accennare, più brevemente che mi sarà possibile, a qual punto sieno attualmente le questioni che riguardano il potere rotatorio dispersivo.

Arago nel 1811 trovò che il quarzo deviava il piano della luce polarizzata e che la deviazione non è la stessa per tutti i raggi. Due anni più tardi Biot scoprì lo stesso fatto e notò anche che, pel quarzo, le deviazioni sono con grande approssimazione inversamente proporzionali al quadrato della lunghezza d'onda del raggio. Quando poi Biot trovò che la proprietà di deviare il piano della luce polarizzata era posseduta anche da molte sostanze organiche, trovò anche che la maggior parte ubbidiva a questa medesima legge rispetto ai raggi di diverso colore (1). Una sostanza peraltro gli si presentò subito la quale veniva a costituire un'eccezione notevolissima, voglio dire l'acido tartarico. Questo acido sciolto nell'acqua offre anomalie grandi nel modo di dispersione, perchè le soluzioni secondo che sono più o meno concentrate danno un massimo di deviazione o nel bleu o nel verde o nel giallo od anche, per soluzioni molto concentrate, nel rosso. Per soluzioni molto concentrate poi, quando il massimo di deviazione si ha nel rosso, la deviazione pel bleu si effettua a sinistra invece che a destra. La legge dell'inversa del quadrato della lunghezza d'onda evidentemente non bastava più ad esprimere il fenomeno. Fu allora che Biot richiese Cauchy di studiare il problema per trarre dal calcolo la spiegazione e leggi del fenomeno (2). Le conclusioni della memoria di Cauchy furono queste; che in qualche caso sussisterà la legge di Biot, cioè si avrà la deviazione proporzionale all'inversa del quadrato della lunghezza d'onda ossia:

$$\left[ \alpha \right]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2}$$

(1) Ann. de Physique et de Chimie, 3<sup>e</sup>, pag. 175.

(2) Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XV, p. 910.

ma in molti altri casi, nel caso più generale, questa legge non è che una prima approssimazione e le variazioni di  $[\alpha]$  saranno espresse da

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} + \dots$$

serie di cui saranno necessari due o più termini a seconda dei casi. Cauchy fece anche i calcoli relativi all'acido tartarico e trovò che una formola con due costanti arbitrarie, di cui una negativa, esprime benissimo il fenomeno. Ho insistito su questo punto perchè interessa assai la storia della chimica fisica: in tutti i trattati ed in molte memorie si attribuisce a Cauchy una formola

$$[\alpha]_{\lambda} = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

identica a quella da lui proposta per rappresentare i fenomeni della dispersione piana e si dimostra, come diremo, che tale formola non si accorda coi risultati delle esperienze. Ora Cauchy non ha proposto mai questa formola sibbene l'altra scritta di sopra e che le ultime ricerche hanno confermato come giusta. Cito le parole di Cauchy « se si moltiplicano gli indici di rotazione relativi ai diversi colori per i quadrati delle lunghezze d'onda corrispondenti, le differenze fra i prodotti così ottenuti saranno prossimamente tra loro come le differenze tra i quadrati dei numeri reciprocamente proporzionali alle lunghezze d'onda » (1). Avremo cioè la seguente relazione

$$\frac{[\alpha]_{\lambda_2} \lambda_2^2 - [\alpha]_{\lambda_1} \lambda_1^2}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}} = \text{cost.}$$

la quale non può sussistere se non quando si abbia:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \dots$$

Ad ogni modo pare che della formola di Cauchy si occupassero pochi giacchè nessuno si curò di vedere se la formola da lui proposta soddisfaceva o no e invece si seguì a discutere sulla antica

(1) Comptes Rendus, t. XV, p. 1476.

formula di Biot. La qual formula si dimostrò che non serviva nemmeno a rappresentare la dispersione del quarzo ove si fossero fatte misure molto esatte. G. Wiedemann poi trovò che per l'olio di trementina e di cedro non era affatto applicabile, la dispersione essendo molto più rapida (1). Arndsten dal canto suo giunse alle medesime conclusioni rispetto allo zucchero di canna (2). Nel 1863 V. v. Lang attribuendo falsamente a Cauchy la formula

$$\left[ \alpha \right]_{\lambda} = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

cercò se questa poteva rappresentare bene i fenomeni della dispersione nel quarzo. Calcolò i risultati col metodo dei minimi quadrati e trovò che l'accordo fra il calcolo e l'esperienza era soddisfacente per i raggi di media refrangibilità ma per le righe B e G si avevano differenze un po' troppo forti e tali che non permettevano di ritenere il fenomeno come esattamente espresso da quella formula (3). Boltzmann nel 1874 (4), fondandosi sulla ipotesi che per un raggio di lunghezza d'onda infinita la rotazione del piano della luce polarizzata dovrebbe essere nulla, propose nuovamente la formola di Cauchy

$$\left[ \alpha \right]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \dots$$

e, limitandosi al quarzo, calcolò i risultati delle esperienze col metodo dei minimi quadrati e trovò che questa formula si accorda in modo mirabile colla esperienza. Egli sperimentò rispetto alle righe B C D E F G H e trovò che la differenza tra i risultati calcolati ed i trovati non eccedeva mai 0,05 colla formula da lui adottata, mentre saliva sino a 0,4 adoprando l'altra formola che contiene pure ugualmente due costanti arbitrarie. Le ricerche di Soret e Sarasin (5), che studiarono il potere rotatorio del quarzo anche per le righe  $k$  H<sub>1</sub> L M N per mezzo dell'oculare fluorescente inventato da Soret, dimostrarono che la formola di Cauchy-Boltzmann esprimeva esattamente il fenomeno anche per la parte più oscura dello

(1) Poggendorff's Annalen, **82**, 215.

(2) Ann. de Physique etc. 3<sup>e</sup>, **54**, 403.

(3) Pogg. Ann. **119**, 74. — Vedi anche Stefan (Wien. Ber. L, 88) il quale applicò la formula di v. Lang anche allo zucchero di canna di cui determinò nuovamente la dispersione.

(4) Pogg. Ann. Iubelband.

(5) Archives des sciences physiques etc. Nouvelle période, **54**, 253.

spettro. Pel quarzo quindi non vi ha dubbio che questa formola con due costanti arbitrarie rappresenta con sufficiente esattezza la dispersione. Servirà ugualmente bene per le altre sostanze organiche? Certamente per alcune, le uniche studiate un po' meglio le quali hanno un potere dispersivo o identico o poco differente da quello del quarzo, sembra quasi inutile di fare i calcoli: così per lo zucchero di canna, l'olio di trementina, l'acido colalico: ma per altre sostanze dotate di un potere dispersivo molto energico, come la canfora ad esempio, incompletamente studiata da Arndsten, o di un potere dispersivo anormale come l'acido tartarico e forse l'acido malico e alcuni malati (1), una conferma sperimentale di quella formola non mi è sembrata inutile, non fosse altro allo scopo di vedere se, pure servendo la formola di Cauchy ad esprimere il fenomeno, bastano per sostanze dotate di grande potere dispersivo, come i due isomeri della santonina la santonide e la parasantonide, due sole costanti arbitrarie oppure ne sono necessarie di più.

Per quel che riguarda lo studio del potere rotatorio dispersivo di una sostanza sciolta in vari solventi e in un medesimo solvente in varia proporzione non vi è sì può dire nulla di fatto se si eccettua al solito l'acido tartarico. Si è trovato per questo acido, come ho detto, una dispersione normale per soluzioni diluite (acqua 90, acido 10), anormale per soluzioni di concentrazione più forte: per soluzioni al 50 % il massimo di deviazione è per la riga F; per soluzioni al 70 % il massimo è per la riga D e si ha deviazione a sinistra per la linea *e* (2); per una soluzione concentratissima (90 %) si ha un massimo di potere rotatorio positivo nel rosso, si ha poi diminuzione progressiva andando verso il violetto sino a che la deviazione passa a sinistra per la linea F e cresce poi sempre a sinistra per la linea *e*. Arndsten, a cui si debbono queste esperienze, trovò anche che, in soluzione alcoolica (alcool assoluto) l'acido tartarico si comporta come nelle soluzioni acquose concentratissime, ossia come se l'acqua non ci fosse (3). E finalmente Biot trovò che l'acido tartarico fuso e lasciato raffreddare si com-

(1) Quanto al potere dispersivo dell'acido malico non vi è che una esperienza di Arndsten, la quale veramente ha poco valore. Egli sperimentò soltanto sopra una soluzione concentratissima (cosichè le deviazioni si avevano tutte a destra) e fortemente colorata in giallo. Io ho già intrapreso delle esperienze in proposito e spero di poterle presto pubblicare.

(2) La riga *e* è situata tra la F e la G, molto vicino alla G.

(3) Arndsten, loco citato.

porta appunto in quel modo che l'andamento del fenomeno nelle soluzioni acquose faceva prevedere ove, nelle formule che lo rappresentano, si fosse supposta la quantità di acqua = 0 (1). Ed è questa cosa assai notevole giacchè cade di per sè l'ipotesi data da molti trattati che le anomalie nella dispersione sieno causate da combinazioni dell'acido tartarico coll'acqua: cosa notevole poi perchè l'acido tartarico fondendosi si trasforma in un isomero, l'acido metatartarico. Krecke (2), studiando l'influenza della temperatura sulle soluzioni di acido tartarico, trovò che a 100° per una soluzione al 40 % si ha rotazione uguale per tutti i raggi ossia non si ha dispersione. Di tutti questi fatti ancora non si è riusciti a dare una spiegazione. Una sola cosa si può dire ed è che l'acido tartarico si comporta in tutto e per tutto come la mescolanza di due sostanze attive, una destrogira, una levogira aventi potere dispersivo differente. Artificialmente Biot riuscì ad ottenere dei mezzi che presentavano tutte le anomalie delle soluzioni d'acido tartarico: massimo di deviazione per un determinato raggio, invertimento di segno pure per un dato raggio e anche nessuna dispersione (3). Eccettuato l'acido tartarico non conosco altre sostanze per le quali si sia studiato l'influenza del solvente e della concentrazione delle soluzioni sul potere dispersivo. Esistono soltanto le ricerche di Arndsten sulla canfora (4). Egli studiò delle soluzioni alcoliche la cui concentrazione variava dal 5 al 50 %. Trovò che per ciascun raggio il potere rotatorio specifico variava colla concentrazione delle soluzioni e che le variazioni potevano esprimersi per mezzo di una linea retta. Quanto al potere rotatorio dispersivo notò soltanto che per le soluzioni alcoliche di canfora il rapporto fra le deviazioni osservate pei raggi estremi è molto maggiore di quello che non sia per le soluzioni acquose di zucchero di canna. Ci sono poi le ricerche di Lindenmeyer sulla colesterina che trovò avere lo stesso potere rotatorio per i diversi raggi sia che fosse sciolta nel cloroformio o nell'etere o nel petrolio (5); di Hoppe-Seyler che studiò l'acido glicocolico, l'acido colalico, i colalati di sodio e di potassio e il colalato di etile (6). Le determinazioni il più spesso non furono fatte che

(1) *Annales de Physique etc.* 3°, 28, 351.

(2) *Arch. Neerland.* 7, 97.

(3) *Annales de Physique etc.* 3°, 36, 224.

(4) *Loco citato.*

(5) *J. f. prak. Chem.* [1], 90, 323.

(6) *J. f. prakt. Chem.* [4], 89, 257.



per un solo solvente e per una sola concentrazione: e in queste condizioni sembra che queste sostanze abbiano un potere dispersivo non molto differente da quello del quarzo. Finalmente non è stato fatto sin qui nessuno studio per indagare se i derivati di una stessa sostanza sciolti nello stesso solvente ecc. abbiano un uguale potere dispersivo.

#### MODO DI ESPERIMENTARE

Il processo che ho seguito nelle mie ricerche è quello stesso stabilito da Broch (1) e contemporaneamente da Fizeau e Foucault (2) e adottato poi da altri sperimentatori come Wiedemann, Hoppe-Seyler, Arndsten. Come sorgente luminosa mi ha sempre servito la luce solare che per mezzo di un oliostato faceva riflettere in una camera oscura a traverso di un'apertura circolare abbastanza grande. Un sistema di lenti mi permetteva di concentrare tutta la luce in un fascio parallelo che andava a cadere sopra un nicol fisso, il nicol fisso di un apparecchio di Mitscherlich. L'altro nicol mobile che, come si sa, è unito a un indice che scorre sopra un cerchio graduato poteva anche farsi girare, mediante una vite, indipendentemente dall'indice (3). Di contro al secondo nicol stava la fessura di uno spettroscopio costruito da Duboscq col quale si può vedere doppia la riga del sodio. Nel cannocchiale dello spettroscopio in luogo dei fili incrociati feci porre due fili verticali paralleli, disposizione questa molto più adatta per queste esperienze come più sotto dirò. Quando sul passaggio della luce polarizzata non vi è nessuna sostanza attiva, guardando nello spettroscopio si vede al solito lo spettro con le righe di Fraunhofer. Ma se si interpone una sostanza attiva si vedono comparire nello spettro una o più bande oscure più o meno ben definite, le quali si spostano collo spostarsi del nicol analizzatore. Questa apparenza è dovuta al fatto che il nicol analizzatore girando estingue appunto quel raggio il cui piano di polarizzazione è perpendicolare al suo. Ne viene per conseguenza che se si fissa una detta riga di Fraunhofer facendo in modo che occupi il mezzo del reticolo e si fa poi in modo, girando l'analizzatore, che la banda nera

(1) Dove's Repertorium d. Physik, 7, 113.

(2) Comptes rendus etc. t. XXI, 1155.

(3) Nell'apparecchio che ha servito per le mie ricerche l'indice non può fare che il giro di mezzo cerchio: ho dovuto quindi far sempre le letture in un solo quadrante.

venga pure ad occupare il centro del reticolo, la deviazione notata, supponendo che siasi presa come posizione iniziale quella in cui i due nicol erano incrociati, in cui si aveva oscurità, la deviazione notata corrisponderà appunto alla deviazione della sostanza rispetto a quella data riga. Ho detto che talora si vedono più bande: in generale il numero delle bande è in relazione coll' arco di dispersione; si vedranno tante bande quante semicirconferenze sono nell'arco di dispersione. Anche in questo caso le misure si effettuano nello stesso modo nè vi è alcuna incertezza giacchè sopra una data riga di Fraunhofer non si può far coincidere che una sola determinata banda. Ho detto poi che le bande si vedono più o meno distinte, talora anche non si vede che un'ombra che occupa quasi tutto lo spettro. Ciò può dipendere da varie ragioni. Principalissima è la piccola deviazione: è difficile fare misure esatte quando la deviazione per la riga B non è almeno  $10^\circ$  o a destra o a sinistra: si può rimediare a questo inconveniente interponendo una sostanza attiva che dia una forte deviazione; per differenza si potrà così conoscere la deviazione propria della sostanza. Altre ragioni che, indipendentemente dalla grandezza della deviazione, possono far parere mal definita la banda sono la poca luce, il non essere il fascio luminoso, l'apparecchio a polarizzazione e l'apparecchio spettrale esattamente in una stessa direzione, la poca limpidezza delle soluzioni ecc. Per stabilire lo zero dello strumento, cioè la posizione in cui le sezioni principali dei due nicol sono incrociate, si può osservare direttamente, per mezzo del cannocchiale unito all'analizzatore, quando si ha oscurità completa o almeno la maggiore oscurità. Io però ho trovato più esatto e più comodo, per non dovere sempre spostare l'insieme degli apparecchi, di osservare la immagine, che passa a traverso del nicol analizzatore, sopra la superficie nera in cui è praticata la fessura dello spettroscopio. Quando i due nicol non sono incrociati si ha una immagine luminosa: se invece i due nicol sono incrociati non si ha più nessuna immagine. Questa posizione l'ho sempre determinata con dieci letture. Lo strumento permette di fare letture coll' approssimazione di  $0^\circ,05$ . Dò qui i risultati ottenuti osservando direttamente il massimo di oscurità ed operando nel modo sopra descritto.

I. 5,1—5,05—4,95—5,2—5,1—4,95—5—5,2—5,2—5. Media 5,07.  
Errore medio = 0,11.

II. 5,2—5,2—5,25—5,2—5,25—5,2—5,2—5,2—5,2—5,2 Media 5,21.  
Errore medio = 0,02,

Stabilito lo zero dello strumento, invece di fare molte letture (20

a 30 come si usa) per determinare la deviazione della sostanza rispetto alle diverse righe io ho creduto più utile di non fare che cinque letture per ogni data riga, ma di far però tre serie di esperienze spostando cioè, mediante la vite indipendente dall'indice, l'analizzatore, determinando l'altra posizione dell'indice in cui i nicol sono incrociati e fare nuovamente cinque letture per ogni riga. Questo sistema ha un vantaggio assai grande: è spesso illusorio di fare venti o trenta letture di seguito: l'occhio si abitua ad una data apparenza, la handa non occupa forse il mezzo del reticolo, ma l'occhio che sbagliò la prima volta, la seconda seguita a sbagliare: si hanno letture concordanti e non esatte. Invece facendo nel modo sopra indicato l'occhio non torna alle stesse apparenze che dopo un intervallo abbastanza lungo, l'osservatore ignora nel momento che fa le letture se esse sono o no concordanti con quelle fatte precedentemente e le cause d'errore personali vengono in gran parte eliminate prendendo la media di tutte le osservazioni. Le righe rispetto alle quali io ho fatto le determinazioni sono le seguenti: B C D E  $b_1$  F  $\lambda_{4383}$   $\lambda_{4226}$ . La riga  $\lambda_{4383}$  è una riga ben visibile nello spettro situata tra la F e la G vicino a quella dell'idrogeno. Ho stabilito la sua identità osservando: 1. che non era quella dell'idrogeno; 2. misurando colla scala micrometrica la distanza fra la riga G e quella dell'idrogeno e quindi fra quella dell'idrogeno e l'altra da me considerata. E poichè, trattandosi di un piccolissimo tratto dello spettro, si può ritenere che vi sia proporzionalità fra la differenza tra le lunghezze d'onda e la distanza micrometrica, così ho potuto trovare la lunghezza d'onda della riga da me considerata, alla quale lunghezza d'onda mi sono assicurato che corrisponde realmente una delle righe più visibili. Quanto alla riga  $\lambda_{4226}$  mi sono assicurato della sua posizione vedendo che realmente coincideva colla riga violetta del calcio. Queste due righe le designo sempre col simbolo  $\lambda$  accompagnato dal numero che esprime in diecimilionesimi di millimetro la rispettiva lunghezza d'onda. Quanto alla riga D che, come ho detto, si vede doppia io ho sempre fissato le due righe prese insieme, ossia una riga che si supponesse stare in mezzo alle due.

I tubi che ho adoperato per le soluzioni sono stati misurati esattamente sino ai centesimi di millimetro. Questi tubi erano tenuti a temperatura costante, sempre alla temperatura di 20°, mediante acqua convenientemente riscaldata o raffreddata che vi si faceva circolare attorno.

Le soluzioni ordinariamente le ho fatte introducendo in un picnometro a collo strettissimo una certa quantità di sostanza che

ho pesato dentro al picnometro stesso. Quindi ho aggiunto il solvente in modo però da non riempire esattamente il picnometro che poneva in una gran vasca d'acqua riscaldata a  $20^{\circ}$ , insieme colla pissetta che conteneva il solvente. Dopo 20 minuti o più a seconda della capacità del picnometro finiva di riempire sino al segno procurando di non fare uscite dalla vasca tenuta a  $20^{\circ}$ , nè il picnometro nè la pissetta. E poichè facendo in questo modo, malgrado tutte le precauzioni è facile passare il segno tracciato sul collo del picnometro, così io ho fatto diversi segni vicinissimi uno all'altro sul collo dei picnometri che adoperavo e, sapendo il volume corrispondente a ciascun segno, qualunque causa di errore veniva ad essere eliminata.

#### CALCOLO DEI RISULTATI

Per la determinazione delle deviazioni ho seguito il metodo che sopra ho esposto, cioè per ogni soluzione ho determinato tre volte lo zero dello strumento con dieci letture: stabilito lo zero ho misurato la deviazione per ciascuna riga con cinque letture ed ho poi presa la media. Il metodo però non comporta una grande esattezza, quella esattezza che si può avere, rispetto alla riga D, con i polaristrobometri di Wild, di Laurent, di Cornu. Le letture si fanno assai bene e sono assai esatte per le righe D E  $b_1$  F: per le righe B e C, soprattutto per la B, le incertezze sono maggiori e per le righe  $\lambda_{4383}$  e  $\lambda_{4226}$  l'errore che si commette in una lettura può arrivare anche a  $2^{\circ}$ . Dò qui una serie di osservazioni fatte per una soluzione di parasantonide.

	B
Deviazioni	30,5—30,5—30,75—30,75—30,75
	Errore medio = 0,14
	D
Deviazioni	48,4—48,4—48,5—48,55—48,55
	Errore medio = 0,03
	$\lambda_{4383}$
Deviazioni	39—38,6—39—39,2—39,5
	Errore medio = 0,33

I seguenti numeri mostrano quale concordanza vi sia fra le tre serie di letture che ho fatto per ciascuna riga. Le osservazioni si

riferiscono pure ad una soluzione cloroformica di parasantonide, per la quale sostanza le osservazioni si fanno molto bene.

	1 <sup>a</sup> serie (media)	2 <sup>a</sup> serie (media)	3 <sup>a</sup> serie (media)	Media	Errore medio
B	33,39	33,57	33,68	33,55	0,15
F	95,34	95,15	95,53	95,35	0,19
$\lambda_{D88}$	143,18	144,01	142,84	143,34	0,6

Nè questi errori debbono sembrare esagerati perchè è il metodo che non comporta una precisione maggiore. Si prendano ad esempio le misure di V. v. Lang sul quarzo (1), eseguito pure col processo di Broch ma non colla luce solare.

Riga del sodio ( $T_{20^\circ} - 20^\circ, 1$ ).—Deviazioni : 74,53—70,29—71,90

Riga del tallio ( $T_{20^\circ} - 20^\circ, 1$ ).—Deviazioni : 70,20—69,28—68,73

Come si vede gli errori sono assai maggiori che nelle mie esperienze.

Le lunghezze dei vari tubi da me adoperati sono state misurate esattamente sino al centesimo di millimetro: è noto che è sufficiente l'approssimazione sino al decimo di millimetro e quindi l'errore è assolutamente trascurabile. Per una stessa soluzione ho fatto esperienze con tubi di diversa lunghezza ogni qualvolta si trattava di deviazioni fortissime, nei quali casi può cadere dubbio tra due angoli differenti tra loro di una o più mezze circonferenze. Del resto il senso della deviazione, per tutte le sostanze che ho studiato, già era stato stabilito da Carnelutti e da me.

Ho già detto come effettuava il riempimento del picnometro. Conoscendo il peso della sostanza attiva, il peso del solvente e la densità della soluzione si può facilmente calcolare il % di sostanza attiva e la concentrazione, cioè la quantità di sostanza attiva contenuta in 100 c.c. di soluzione: la quale concentrazione non è altro che il prodotto del % per la densità della soluzione. Nella maggior parte dei casi però la concentrazione l'ho determinata direttamente conoscendo il volume del picnometro nel quale faceva la soluzione; e questo volume lo calcolavo sapendo il peso dell'acqua contenuto in esso alla temperatura di  $20^\circ$ . Per il calcolo del % e della concentrazione ho sempre ridotto al vuoto le pesate servendomi della formula

$$P = p + p \, 0,0012 \left( \frac{1}{d} - 0,12 \right) \quad (2)$$

(1) Pogg. Ann. 156, 422.

(2) Kohlrausch, *Leitfaden d. praktischen Physik*.

dove

$P$  = peso della sostanza nel vuoto

$p$  = peso della sostanza nell'aria

$d$  = densità della sostanza

0,0012 = densità media dell'aria

0,12 = 1 diviso per il peso specifico dell'ottone.

Le densità delle soluzioni l'ho determinato a 20° rispetto all'acqua a 4° e per il calcolo, riduzione al vuoto ecc. mi sono servito della formula

$$d_{4}^{20} = \frac{F}{W} (Q - \delta) + \delta \quad (1)$$

dove

$F$  = peso della soluzione a 20°

$W$  = peso dell'acqua a 20°

$Q$  = densità dell'acqua 20°

$\delta$  = densità media dell'aria = 0,00119

Secondo l'illustre prof. Landolt, a cui si debbono i più importanti studi sul potere rotatorio delle sostanze organiche, il peso specifico delle soluzioni si può determinare con esattezza sino alla quarta decimale. Si può ammettere come errore massimo, quando nella misura della temperatura si sbaglia di 1°, un errore di 0,001. Quanto al % secondo il prof. Landolt si può ammettere in media un errore di 0,02, considerando anche i casi in cui le soluzioni debbono filtrarsi e le pesate non sieno ridotte al vuoto. Nel caso nostro in cui non vi è mai stato bisogno di filtrazione e le pesate sono state ridotte al vuoto l'errore certamente è assai minore. Quanto poi alla concentrazione il prof. Landolt crede che l'errore possa elevarsi a 0,04; egli però suppone questo errore massimo nel caso in cui si debba filtrare la soluzione e in cui si faccia uso di un palloncino a collo relativamente molto largo (8 mm. di diametro) (2). Io invece ho sempre fatto la soluzione in picnometri a collo strettissimo: di più ho quasi sempre adoperato picnometri assai grandi, della capacità di 100 e di 50 c. c., cosicchè l'errore deve essere molto più piccolo e non credo che possa mai superare 0,005.

Per la determinazione dei poteri rotatori specifici ho fatto uso delle formule

$$[\alpha] = \frac{10^4 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d} = \frac{10^4 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

(3) Kohlrausch loc citato.

(1) Landolt, *Das optische Drehungsvermögen*, p. 141.

per le sostanze solide, e pei liquidi

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{ld}$$

dove

$[\alpha]$  = potere rotatorio specifico

$\alpha$  = angolo di deviazione

$l$  = lunghezza del tubo in millimetri

$p$  = % di sostanza attiva nella soluzione

$c$  = quantità di sostanza attiva contenuta in 100 cc.

$d$  = densità della soluzione e del liquido

Per le sostanze solide ho fatto uso della 1<sup>a</sup> formula, che esige la conoscenza di  $p$  e  $d$  e per conseguenza una pesata di più, soltanto in quei casi in cui ricercava se la concentrazione delle soluzioni aveva influenza sul potere rotatorio specifico. Nel caso che vi sieno variazioni e queste si debbano esprimere per mezzo di una curva, è molto meglio esprimerle in funzione di  $p$  che in funzione di  $c$  (1).

Quanto all'esattezza dei poteri rotatori specifici noterò: che ordinariamente la deviazione si può ritenere esatta sino agli interi, ossia possiamo far conto quasi sempre di due cifre esatte, qualche volta, per le sostanze molto attive anche di tre e per soluzioni concentrate di parasantonide e santonide e per la riga F anche di quattro: che quanto alle lunghezze dei tubi possiamo contare su quattro cifre esatte, e su tre o quattro cifre esatte quanto alla concentrazione o al prodotto  $pd$ . Nel prodotto  $lc$  può dunque nella maggior parte dei casi ritenersi che tre cifre sono esatte. Per conseguenza il quoziente  $\frac{\alpha}{lc}$  si può dire che avrà sempre almeno due

cifre esatte e solamente nei casi in cui si hanno sostanze con piccolo potere rotatorio non potremo rispondere che della prima cifra: questo è appunto il caso dell'acido santonico. Però nel caso della parasantonide, santonide, santonina si può rispondere assolutamente di due o anche di tre cifre, le variazioni nella terza non superando mai due o tre unità, salvo per le righe  $\lambda_{4383}$  e  $\lambda_{4226}$  per le quali, causa la difficoltà delle osservazioni, non si può rispondere al solito che di due cifre.--Seguendo l'uso da tutti adottato, come misura del potere rotatorio dispersivo ho dato i quozienti dei poteri rotatori specifici rispetto ai diversi raggi per il potere rotatorio specifico rispetto al raggio B: però non essendo molto esatte le misure

(1) Landolt, loco citato, p. 56.

rispetto alla riga B, ho considerato anche i coefficienti di dispersione rispetto alla riga D, per la quale riga le misure si fanno con molta esattezza: ho fatto questo soprattutto quando mi premeva di dimostrare l'uguaglianza di dispersione tra due diversi composti. Dalle considerazioni sopra esposte è facile vedere che per quel che riguarda questi quozienti, che chiamerò coefficienti di dispersione, non potremo contare che sulla esattezza di una cifra, ossia degli interi, o al più su due cioè anche sui decimi. E, come risulta dai numeri che dò nelle tavole, ordinariamente due cifre sono esatte: qualche volta anche tre per una stessa sostanza. Ma, trattandosi di sostanze diverse, credo che si debbano ritenere come dotate di uguale potere dispersivo quelle soluzioni i cui coefficienti di dispersione concordino sino ai decimi, od anche, concordando soltanto negli interi, differiscono soltanto di due o tre unità nei decimi.

Per stabilire le relazioni esistenti fra le lunghezze d'onda delle diverse righe e i poteri rotatori specifici mi sono servito del metodo dei minimi quadrati: per il calcolo ho fatto uso delle esperienze relative alle righe B D E F  $\lambda_{4383}$   $\lambda_{4226}$ , ovvero soltanto alle righe B D E F. I valori da me adottati per le lunghezze d'onda sono quelli di Thalén (1) per le righe B C D E  $b_1$  F, e di Angström (2) per le righe  $\lambda_{4383}$   $\lambda_{4226}$ : essi valori sono dati nella seguente tavola e sono espressi in millimetri:

B	0,0006867
C	6562
D	5892
E	5269
$b_1$	5183
F	4861
$\lambda_{4383}$	4383
$\lambda_{4226}$	4226

Conformandomi all'uso di Boltzmann ho calcolato il valore delle costanti arbitrarie come se la 1<sup>a</sup> cifra del numero che rappresenta la lunghezza d'onda esprimesse decimi di millimetro invece che dieci-

(1) *Mémoires sur la détermination des longueurs d'ondes des raies métalliques*. (Ann. Phys. Chim. (4), XVIII, 202.

(2) *Recherches sur le spectre solaire—Spectre normal du soleil*. Upsal Berlin Dümmler, 1869.



millesimi, o, in altri termini, per il calcolo ho fatto uso della formula

$$\left[ \alpha \right]_{\lambda} = \frac{A}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{B}{10^{12} \cdot \lambda^4} + \frac{C}{10^{18} \cdot \lambda^6} + \dots$$

È inutile il dire che quando due soluzioni avevano lo stesso potere dispersivo non ho calcolato che per una sola le costanti della formula di Boltzmann: una formula collo stesso numero di costanti, ma diverse, servirà naturalmente anche per l'altra soluzione.

Del metodo dei minimi quadrati mi sono anche servito per stabilire le equazioni delle curve che esprimono le variazioni del potere rotatorio specifico per le soluzioni cloroformiche di santonina.

Come misura dell'errore commesso nella determinazione dei poteri rotatorii specifici ho dato il quoziente dell'errore medio per il potere rotatorio specifico, ossia l'errore ‰.

#### MATERIALE DELLE OSSERVAZIONI

Come solventi non ho adoprato che alcool e cloroformio. L'alcool è alcool quasi assoluto, da me rettificato sull'ossido di bario: la sua densità a 20° rispetto all'acqua a 4° è = 0,7968. Il cloroformio è stato da me purificato, seccato e distillato più volte; la sua densità a 29° rispetto all'acqua a 4° è = 1,49089. Le sostanze attive impiegate sono tutte sostanze purissime già analizzate o dal prof. Cannizzaro o da Cernelutti e da me: di queste sostanze ho sempre verificato il punto di fusione. Ho creduto utile per ogni sostanza di dire brevemente della sua preparazione e delle relazioni che ha cogli altri derivati santonici, giacchè si tratta di composti non descritti nei trattati ordinari.

#### OSSERVAZIONI

Le sostanze che ho studiato in questo lavoro sono le seguenti: quattro isomeri della santonina, cioè la santonina, la parasantonide, la santonide e la metasantonina (p. di f. 136°); tre eteri dell'acido parasantonico, cioè i parasantonati etilico, propilico normale e alilico; l'acido santonico e il santonato propilico normale.

#### *Santonina* (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>)

Ho purificato mediante ripetute cristallizzazioni dall'etere anidro della buona santonina del commercio. La introduzione della sostanza

nel picnometro, le pesate si sono sempre fatte a una luce debolissima per evitare le alterazioni che la santonina subisce alla luce e che ne fanno variare grandemente il potere rotatorio. Una volta però che siasi effettuata la soluzione, la luce non ha più nessuna influenza: di questo mi sono assicurato mantenendo per molti giorni al sole una soluzione cloroformica e non ho osservato nè ingiallimento nella soluzione medesima nè alterazione nel potere rotatorio; quanto alle soluzioni alcooliche poi mi sono accertato che almeno per la durata di una esperienza il sole non fa variare affatto il potere rotatorio. La santonina è abbastanza solubile nel cloroformio; poco nell'alcool assoluto, cosicchè non ho potuto fare esperienza con soluzioni concentrate. Non mi è riuscito fare osservazioni per la riga  $\lambda_{4226}$  giacchè le soluzioni di santonina assorbono molto i raggi violetti e anche le determinazioni rispetto alla riga  $\lambda_{4383}$  sono difficilissime.

N.°	c	L	B		C		D		E		b <sub>1</sub>		F		λ <sub>4883</sub>	
			α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>
I.	5,216	219,65	-13,63	-6,27	-13,15	-7,01	-19,98	-8,97	-23,83	-11,84	-26,91	-12,32	-33,09	-14,70	-43,91	-19,88
		100,00	-6,35		-7,13		-8,86		-11,94		-12,41		-14,82		-19,81	
		100,20	-35,51	-16,17	-36,69	-18,07	-51,12	-23,27	-68,01	-30,96	-70,97	-33,31	-83,40	-38,47	+65,04	-52,34
III.	13,526	219,65	-35,96	-16,37	-40,93	-18,31	-52,37	-23,84	-70,15	-31,94	-73,39	-33,36	-87,43	-39,80	+59,77	-54,74
		100,00	-36,26	-16,51	-40,72	-18,54	-52,74	-24,01	-70,31	-32,01	-74,07	-33,72	-88,23	-40,17	+59,17	-55,01
		100,00	-61,99	-28,22	-69,09	-31,45	-89,72	-40,85	+59,63	-54,80	+54,07	-57,33	+28,26	-69,08	-29,75	-93,49
V.	23,156	219,65	+84,93	-44,04	+73,64	-48,60	+40,84	-63,25	-6,28	-84,91	-15,41	-88,89	-50,59	-106,17	+38,31	-147,18
		100,00	-44,84		-48,88		-63,28		-83,19		-89,00		+73,79		+31,84	
		100,20														

(1) Tanto in questa che nelle seguenti tavole: c = concentrazione; L = lunghezza del tubo in millimetri; α = deviazione osservata direttamente; α<sub>1</sub> = deviazione calcolata per lo spessore di mm. 100,00; p = % di sostanza attiva nella soluzione; q = % di solvente nella soluzione; d<sub>20</sub> = densità della soluzione a 20° rispetto all'acqua a 4°.

*Potere rotatorio specifico della santonina in soluzioni cloroformiche*

*per i diversi raggi  $T = 20^\circ$*

N.°	$p$	$q$	$d_A^{20}$	$c=pd$	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{4883}}$
I.	3,534	96,463	1,476	5,216	-120,4	-134,3	-172,0	-227,0	-236,3	-281,9	-381,3
II.	9,176	90,824	1,488	13,377	-120,9	-135,4	-174,0	-231,5	-244,5	-287,6	-391,2
III.	9,284	90,719	1,457	13,526	-124,0	-135,4	-176,3	-236,4	-246,7	-294,3	-404,7
IV.	9,361	90,639	1,488	13,651	-124,0	-135,8	-175,9	-234,5	-247,0	-294,3	-408,0
V.	16,127	83,873	1,436	23,156	-121,9	-135,8	-176,4	-236,7	-247,6	-298,3	-409,3
VI.	25,074	74,926	1,406	35,288	-124,9	-137,9	-179,4	-241,2	-252,1	-304,5	-417,5

Come si vede dalla tavola il potere rotatorio specifico della santonina sciolta nel cloroformio varia un poco, assai poco del resto, colla concentrazione. Tanto Hesse (1) che Carnelutti ed io (2) avevamo detto che il potere rotatorio specifico della santonina in soluzione cloroformica può dirsi indipendente dalla concentrazione delle soluzioni: ed infatti nei limiti sperimentati ( $c=10$  a  $c=2$ ) e per la riga D le differenze sono così piccole che si possono attribuire ad errori di osservazione. Il potere rotatorio specifico aumenta col crescere della concentrazione e le variazioni possono esprimersi per ciascuna riga mediante una linea retta di cui dò qui le equazioni in funzione di  $q$  cioè del % di solvente contenuto nella soluzione:

$[\alpha]_B$	$=140,1 - 0,2085 q$
$[\alpha]_C$	$=149,8 - 0,4555 q$
$[\alpha]_D$	$=207,7 - 0,3086 q$
$[\alpha]_E$	$=285,6 - 0,582 q$
$[\alpha]_{b_1}$	$=302,38 - 0,6557 q$
$[\alpha]_F$	$=365,55 - 0,8284 q$
$[\alpha]_{\lambda_{4883}}$	$=534,98 - 1,524 q$

La seguente tavola mostra sino a qual punto vi sia concordanza tra i risultati del calcolo e quelli della esperienza:

(2) Liebig's Ann, 176, 125.

(2) Gazzetta chimica italiana, T. X, p. 256.

N.º	c	[α] <sub>B</sub>		Differenza	[α] <sub>C</sub>		Differenza	[α] <sub>D</sub>		Differenza	[α] <sub>E</sub>		Differenza	[α] <sub>G</sub> <sub>1</sub>		Differenza	[α] <sub>F</sub>		Differenza	[α] <sub>H</sub> <sub>1883</sub>		Differenza
		Calcolato	Trovato		Calcolato	Trovato		Calcolato	Trovato		Calcolato	Trovato		Calcolato	Trovato		Calcolato	Trovato		Calcolato	Trovato	
I.	5,216	120,7	120,4	0,3	134,3	134,3	0	172,0	172	0,9	229,4	227	2,4	239,1	236,3	2,8	283,6	281,9	3,7	388	381,3	6,7
II.	13,377	121,1	120,9	0,2	135,2	135,1	0,1	174,7	174	0,7	237,7	231,5	6,2	242,8	241,5	1,3	290,3	287,6	2,7	396,6	391,2	5,4
III.	13,526	121,2	121,0	0,2	135,2	133,4	0,2	174,7	176,3	1,6	232,8	236,1	3,3	242,9	246,7	3,8	290,2	294,3	3,9	396,8	404,7	7,9
IV.	13,651	121,2	121,0	0,2	135,2	133,8	0,6	174,7	175,9	1,2	232,8	234,5	1,7	243	247,0	4,0	290,5	294,3	3,8	396,9	403	11,1
V.	23,156	122,6	122,0	0,6	136,3	135,8	0,5	176,8	176,4	0,4	236,8	236,6	0,2	247,4	247,6	0,2	298,1	298,3	2,2	407,2	409,3	2,1
VI.	35,258	124,5	125,0	0,5	137,7	137,9	0,2	179,6	179,4	0,2	242	241,2	0,8	253,3	252,1	1,2	303,5	301,1	2,4	420,8	417,5	3,3

L'accordo è abbastanza soddisfacente ove si consideri che si tratta di numeri molto grandi e che le misure sono assai difficili a farsi cominciando dalla riga E.

Quanto al potere dispersivo si può dire che esso si mantiene costante: i coefficienti di dispersione non differiscono che nei decimi, come si rileva dalla tavola seguente.

*Coefficienti di dispersione per le soluzioni cloroformiche di santonina.*

N.°	c	B	C	D	E	b <sub>1</sub>	F	λ <sub>4383</sub>
I.	3,216	1	1,11	1,43	1,88	1,95	2,34	3,13
II.	13,377	1	1,12	1,44	1,91	1,99	2,38	3,23
III.	13,526	1	1,12	1,46	1,93	2,02	2,43	3,34
IV.	13,651	1	1,12	1,45	1,94	2,04	2,43	3,37
V.	23,156	1	1,11	1,45	1,94	2,03	2,45	3,36
VI.	35,258	1	1,10	1,44	1,93	2,02	2,41	3,34

Il potere dispersivo della santonina sciolta nel cloroformio non è molto grande e non differisce molto da quello di altre sostanze studiate: p. es.

	B	C	D	E	F	G
Quarzo zuccherio	1	1,11	1,40	1,77	2,10	2,72
Colesterina (1)	1	1,24	1,53	1,93	2,36	3,02
Olio di cetro (2)	1	1,11	1,43	1,86	2,28	3,12

Ho cercato se la formula di Boltzmann con due costanti arbitrarie bastava ad esprimere il fenomeno. Il calcolo l'ho fatto per una sola soluzione perchè naturalmente, essendo sempre costante il potere dispersivo, se una equazione con due costanti basta a rappresentare le variazioni per una soluzione, basterà anche per le altre. Per il calcolo ho preso la soluzione n° V e le determinazioni rispetto alle righe B D F λ<sub>4383</sub>. La formula a cui son giunto è la seguente:

$$\left[ \alpha \right]_{\lambda} = \frac{40,853}{10^6 \lambda^2} + \frac{7,1824}{10^{12} \lambda^4}$$

(1) Lindenmeyer, Journ. f. prakt. Chem. **90**, 323.

(2) Wiedemann, Pogg. Ann. **82**, 222.

Calcolando con questa formula i valori di  $[\alpha]$  si hanno numeri che si accordano molto bene con quelli dati dall'esperienza, come si può vedere dalla seguente tavola:

	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{4383}}$
Calcolato	118,9	133,6	177,3	240,3	251,6	301,5	407,4
Trovato	121,9	135,8	176,4	236,7	247,6	298,3	409,3
Differenza	3,0	2,2	0,9	3,6	4,0	3,2	1,9

$$\Sigma \Delta^2 = 57,46 \text{ e } \mu = 3,39$$

I seguenti numeri sono il quoziente delle differenze tra il valore calcolato e il valore trovato per il rispettivo valore calcolato:

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$
0,26	0,16	0,05	0,15	0,15	0,11	0,05



N°	c	L	B		C		D		E		b <sub>1</sub>		F		$\lambda_{4883}$	
			$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$
		219,65	-4,16		-4,48		-6,44		-8,94		-9,05		-10,70		-15,73	
1.	4,782	100,00		-1,97		-2,12		-2,87		-3,97		-4,22		-4,66		-6,77
		150,22	-3,17		-3,30		-4,22		-5,81		-6,49		-6,68		-9,58	

*Potere rotatorio specifico della santonina in soluzioni alcooliche per i diversi raggi. T = 20°*

N.°	c	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{4383}}$
I.	1,782	-110,4	-118,8	-161	-232,6	-237,1	-261,7	-380

La santonina in soluzione alcoolica è stata studiata da Hesse (1) per la riga D: egli trovò che il potere rotatorio specifico diminuisce col crescere della concentrazione dell'alcool: per una soluzione di concentrazione  $c=2$  nell'alcool a 97 % egli trovò  $[\alpha]_D = -174$ . Io ho ottenuto un numero un po' più piccolo e questo può dipendere dall'aver io adoperato come solvente alcool assoluto.

La santonina è pochissimo solubile nell'alcool assoluto: quindi non mi è stato possibile di fare esperienze con soluzioni più concentrate. Aveva preparato una soluzione più concentrata, ma cominciò a cristallizzare nel tubo: nondimeno ho tenuto conto delle deviazioni date da questa soluzione per il potere dispersivo. — I coefficienti di dispersione per le soluzioni alcooliche sono i seguenti:

	B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$
Soluzione I	1	1,08	1,46	2,02	2,15	2,37	3,44
Soluzione satura	1	1,10	1,45	1,91	2,07	2,34	3,38

Dai quali numeri si ricava che il potere dispersivo della santonina si mantiene lo stesso tanto che sia sciolta nel cloroformio quanto nell'alcool assoluto.

Sino a qui la santonina in soluzione alcoolica era ritenuta come la sostanza dotata della più grande dispersione. Buignet (2) aveva trovato che le soluzioni alcooliche di santonina hanno un gran potere dispersivo: egli si era limitato a calcolare il rapporto  $\frac{[\alpha]_j}{[\alpha]_D}$  dove  $\alpha_j$  è la deviazione rispetto al così detto giallo medio, a cui corrisponde presso a poco la lunghezza d'onda 0,00055. Ora veramente non sembra che questo rapporto debba essere molto differente da quello delle altre sostanze: abbiamo infatti prendendo il

(1) Liebig's Ann. **176**, 125.

(2) J. Pharm. et de Chimie [3], **40**, 252.

rapporto  $\frac{[\alpha]_J}{[\alpha]_D}$  dove il valore di  $[\alpha]_J$  si è calcolato colla formola di Boltzmann e si è trovato = 213,6.

Santonina, Quarzo, Zucchero, Canfora (alcool) Olio di trement.

$$\frac{[\alpha]_J}{[\alpha]_D} = \begin{matrix} 1,32 & 1,13 & 1,13 & 1,20 & 1,24 \end{matrix}$$

Come si vede il rapporto  $\frac{[\alpha]_J}{[\alpha]_D}$  si può dire che sia lo stesso per la santonina, la canfora e l'olio di trementina.

### *Parasantonide* (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>)

La parasantonide è un isomero della santonina che fu ottenuta da Cannizzaro e Valente (1) per l'azione dell'acido acetico glaciale sull'acido santonico (v. più sotto per l'acido santonico). Si tratta l'acido santonico coll'acido acetico glaciale, si distilla quest'ultimo e si spinge il riscaldamento sino a 260°. Si separa mediante il carbonato sodico l'acido santonico rimasto inalterato e per ripetute cristallizzazioni dall'etere si può avere pura la parasantonide. È una sostanza bianca, che cristallizza in bellissimi cristalli appartenenti al sistema trimetrico. Fonde a 110°, e la sua densità a 20° è 1,2015. Fra le sostanze che sono attive allo stato amorfo è quella che ha maggiore potere rotatorio di tutte: il suo potere rotatorio specifico è di poco inferiore a quello del quarzo. Il modo stesso di preparazione dice che una temperatura elevata non ha nessuna influenza sul suo potere rotatorio: la quale proprietà è comune a molti derivati della santonina (santonina, acido santonoso). È solubilissima nel cloroformio e anche nell'anidride acetica; meno assai nell'alcool. Il suo potere rotatorio specifico per la riga D è indipendente dalla concentrazione per le soluzioni cloroformiche: diminuisce col crescere della concentrazione, per le soluzioni alcooliche. Il suo potere dispersivo fu determinato da me, ma solamente rispetto alle luci del sodio e del litio; trovai:

$$\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_{Li}} = 1,42$$

feci però notare che dovevano farsi esperienze più esatte giacché le osservazioni colla luce del litio sono difficilissime a farsi (2).

(1) Cannizzaro e Valente, R. Acc. dei Lincei, Vol. II, Serie 3.

(2) Per tutto quello che riguarda il potere rotatorio della parasantonide, V. Cernelutti e Nasini, Gazz. chim. it. T. X, pag. 256; R. Acc. dei Lincei. Serie 3, Vol. Transunti.—R. Nasini, Acc. dei Lincei, ser. 3, V. IX.

*Osservazioni per le soluzioni cloroformiche di parasantonide. T = 20°.*

N.°	c	L		B		C		D		E		b <sub>1</sub>		F		λ <sub>4883</sub>		λ <sub>4226</sub>	
		z	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>
I.	2,619																		
		219,65	+33,55			+38,36		+51,33		+72,55		+76,92		-84,65		-36,66		-	
		100,00		+15,27			+17,46		+23,97		+33,03		+34,97		+49,41		+65,26		-
II.	12,191	219,65	-24,71			-5,07		+57,77		-20,47		-2,41		+86,35		-48,31		+73,18	
		100,00		+70,58		+80,05		+108,72		+154,35		+163,03		+203,57		+306,36			+360,50
		100,20	+70,60			+80,62		-70,59		-25,57		-16,42		+24,34		-52,48		+0,6	
III.	17,496	219,65	+42,70			+71,94		-17,71		-54,53		-27,22		-76,75		+66,46		+80,98	
		100,00		+101,38		+114,7		+155,83		+221,02		+233,45		+291,04		+440,05		+519,44	
		100,20	-67,16			-30,54		+89,09		-83,34		-49,08		-59,05		+8,96		-	
IV.	50,265	100,00		+291,73		+328,42		+448,3		+635,19		+669,81		+839,54		+1267,06			
		150,22	+77,44			-47,22		-46,32		+58,97		-79,47		+1,56		-75,68		-	

*Polere rotatorio specifico della parasantonide in soluzioni cloroformiche  
per i diversi raggi. T = 20°.*

147

N.°	$p$	$q$	$\alpha_D^T p$	$c$	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{4863}$	$[\alpha]_{\lambda_{4926}}$
I.	4,766	98,234	4,483	2,619	+583,3	+656,8	+892,3	+1261	+1335	+1658	+2492	—
II.	6,344	91,656	4,461	12,194	+578,9	+656,6	+891,8	+1266	+1337	+1669	+2543	+2957
III.	42,075	87,925	4,449	17,497	+579,5	+655,6	+890,7	+1263	+1334	+1669	+2545	+2969
IV.	36,663	63,337	4,371	50,265	+580,4	+653,3	+891,9	+1264	+1333	+1670	+2521	—
Media dei valori $[\alpha]$					+580,5	+655,6	+891,7	+1264	+1334	+1666	+2510	+2963

	B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
Errore medio=	1,9	1,6	0,68	2	2	5,9	12,5	8,4
Quoziente dell'errore medio per $[\alpha]$	=0,0033 0,0024 0,0007 0,0016 0,0015 0,0035 0,0049 0,0028							

Viene così confermato per tutti i raggi quello che era stato stabilito pel raggio D, cioè che il potere rotatorio specifico della parantonide in soluzione cloroformica è affatto indipendente dalla concentrazione delle soluzioni. I coefficienti di dispersione sono i seguenti :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
1	1,13	1,54	2,18	2,3	2,87	4,32	5,10

È notevole il modo di dispersione di questa sostanza: mentre per la parte più luminosa dello spettro i coefficienti di dispersione sono di poco superiori ai corrispondenti dello zucchero, del quarzo e della santonica, divengono poi quasi il doppio più grandi per i raggi più refrangibili.

Ho cercato se la formula di Boltzmann con due sole costanti arbitrarie basta a rappresentare il fenomeno, almeno sino alla riga F. Calcolando col metodo dei minimi quadrati e servendomi delle esperienze relative alle righe B D E F sono giunto alla formola:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{14,4306}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{5,83602}{10^{12} \cdot \lambda^4}$$

Questa formola non è sufficiente: abbiamo infatti:

Righe	Calcolato	Trovato	Differenza
B	568,5	580,5	— 12
C	649,9	655,6	— 5,7
D	899,9	891,7	+ 8,2
E	1277	1264	+ 13
$b_1$	1346	1334	+ 12
F	1656	1666	— 10

Le differenze, come si vede, sono troppo forti anche per questa parte dello spettro, dove pure la sostanza non ha grande dispersione.

Ho calcolato tre costanti per la formula di Boltzmann servendomi al solito del metodo dei minimi quadrati e delle esperienze relative alle righe B D E F  $\lambda_{4383}$   $\lambda_{4226}$ . La formola a cui son giunto è la seguente :

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{268,0219}{10^6 \cdot \lambda^2} - \frac{20,937}{10^{12} \cdot \lambda^4} + \frac{12,016}{10^{18} \cdot \lambda^6}$$

Questa formola si accorda abbastanza bene colle esperienze :

Righe	Calcolato	Trovato	Differenza
B	588,8	5805	+ 8,3
C	660	655,6	+ 4,4
D	886	891,7	— 5,7
E	1255	1264	— 9
$b_1$	1328	1334	— 6
F	1670	1666	+ 4
$\lambda_{4383}$	2522	2510	+ 12
$\lambda_{4226}$	2954	2963	— 9

$$\Sigma \Delta^2 = 478,74; \mu = 9,8$$

I quozienti delle differenze per i rispettivi valori  $[\alpha]$  calcolati sono i seguenti :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
0,14	0,07	0,06	0,07	0,05	0,02	0,05	0,03

Si ha presso a poco la stessa approssimazione che la santonina.

### *Santonide* ( $C_{15}H_{18}O_3$ )

La santonide è pure un isomero della santonina. Fu ottenuta da Cannizzaro e Valente (1) in modo analogo alla parasantonide, cioè facendo bollire per più ore una soluzione di acido santonico nell'acido acetico glaciale, distillando poi l'acido acetico e spingendo il riscaldamento sino a  $180^\circ$ , invece che sino a  $260^\circ$ , come per la parasantonide. Si purifica poi la sostanza nel modo stesso che ho accennato per la parasantonide. È una sostanza bianca, che cristallizza nel sistema trimetrico. Fonde a  $127^\circ,5$ . È destrogira come la parasantonide e, dopo questa, è la sostanza organica che ha il potere rotatorio più elevato. È assai solubile nel cloroformio; meno assai nell'alcool.

(1) Atti della R. Acc. dei Lincei. T. II, Serie 3.

Osservazioni per le soluzioni cloroformiche di santonide.  $T = 20^{\circ}$ .

N.° c	L	B		C		D		E		$b_1$		F		$\lambda_{4353}$		$\lambda_{4226}$	
		$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$
I.																	
	219,65	+32,78		+37,59		+51,61		+74,28		+78,44		-81,87		-31,14		-3,33	
3,101	100,00		+14,92		+17,11		+23,49		+33,82		+35,71		+44,67		+67,77		+80,41
II.																	
	219,65	+74,02		+82,28		+66,63		-17,24		-7,25		+38,27		-27,89		+31,32	
6,902	100,00		+33,58		+37,67		+51,70		+74,18		+78,74		+93,28		+151,45		+178,92
	100,20	+33,53		+37,96		+51,89		+74,41		+78,99		-80,61		-28		+0,08	
	219,65	+18,2		+45,44		-51,41		+82,92		-70,64		+51,94		+8,7		+5,2	
III.																	
18,719	100,00		+90,23		+102,64		+149,49		+201,65		+213,68		+269,45		+413,7		+489,32
	150,22	+43,96		+72,59		-12,92		-39,50		-9,98		-51,63		-60,62		-49,44	
IV.																	
30,580	100,00		+148,33		+168,31		+231,26		+322,86		+333		+444,57		+559,67		+806,70
	100,20	-31,73		-11,19		+51,93		-26,79		+6,12		+85,10		+81,69		+89,20	



per i diversi raggi. T = 20°

N.°	p	q	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	c	[α] <sub>B</sub>	[α] <sub>C</sub>	[α] <sub>D</sub>	[α] <sub>E</sub>	[α] <sub>b<sub>1</sub></sub>	[α] <sub>F</sub>	[α] <sub>λ<sub>1388</sub></sub>	[α] <sub>λ<sub>4226</sub></sub>
I.	2,090	97,910	1,483	3,101	+481,2	+551,8	+757,6	+1090,4	+1151,5	+1441	+2185	+2593
II.	4,682	95,318	1,474	6,902	+486,5	+545,7	+749,0	-1074,8	+1140,7	+1438	+2194	+2592
III.	12,945	87,055	1,446	18,719	+482	+548,3	+750,5	+1077,2	+1144,5	+1439	+2210	+2614
IV.	21,447	78,553	1,426	30,550	+486	+551,4	+757,7	+1090,6	+1156,6	+1456	+2216	+2643
Media dei valori [α]					+484	+549	+754	+1088	+1148	+1445	+2201	+2610

	B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
Errore medio	2,7	2,9	4,6	10,25	7,8	8,6	14,21	24
Quoziente dell'errore medio per $[\alpha]$	0,0056	0,0053	0,0061	0,0094	0,0068	0,0059	0,0065	0,0092

Anche per la santonide si può ammettere, al pari che per la parasantonide, che il potere rotatorio specifico si mantiene costante nelle soluzioni cloroformiche indipendentemente dalla concentrazione. In generale l'errore è un po' più grande che per le soluzioni di parasantonide, e questo è in gran parte dovuta al fatto che le soluzioni cloroformiche di santonide hanno un potere assorbente assai grande per i raggi di media refrangibilità.

I coefficienti di dispersione sono i seguenti :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
1	1,13	1,55	2,25	2,37	2,98	4,53	5,33

Il potere dispersivo delle soluzioni cloroformiche di santonide è un poco più elevato di quelle di parasantonide, Anche prendendo i coefficienti di dispersione rispetto alla riga D si giunge alle medesime conclusioni :

	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
Parasantonide	1	1,42	1,49	1,86	2,81	3,32
Santonide	1	1,44	1,52	1,91	2,92	3,46

Per la santonide ho calcolato le tre costanti della equazione di Boltzman servendomi non del metodo dei minimi quadrati, ma semplicemente delle esperienze relative alle righe B D  $\lambda_{4383}$  : la formula a cui sono giunto è la seguente :

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{184,5554}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{3,2839}{10^{12} \cdot \lambda^4} + \frac{8,1641}{10^{18} \cdot \lambda^6}.$$

Calcolando i valori  $[\alpha]$  con questa formula si hanno risultati assai concordanti con quelli trovati :

Righe	Calcolato	Trovato	Differenza
B	484	484	0
C	548,6	549	-0,4
D	754	754	0
E	1089	1088	+1
$b_1$	1154	1148	+6
F	1458	1444	+14
$\lambda_{4383}$	2201	2201	0

$$\Sigma \Delta^2 = 233; \quad \mu = 7,63$$

I quozienti delle differenze per i rispettivi valori calcolati  $[\alpha]$  sono i seguenti :

E	$b_1$	F
0,01	0,05	0,09

Gli errori, come si vede, sono sempre dello stesso ordine.

La santonide è pochissimo solubile nell'alcool, meno assai della parasantonide: non ho potuto fare che soluzioni di concentrazione molto debole: il potere rotatorio specifico sembra che aumenti colla concentrazione delle soluzioni:

Osservazioni per le soluzioni alcooliche di santonide. T = 20°.

N.°	c	L	B		C		D		E		b <sub>1</sub>		F		λ <sub>488</sub>		λ <sub>426</sub>	
			α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>	α	α <sub>1</sub>
I.	1,831																	
		150,22	+10,24				+18,04		+26,26		+27,87		+35,02		+32,28		+33,20	
		100,00		+6,81		+8,24		+12,00		+17,48		+18,55		+22,31		+35,47		+42,07
II.	4,046	219,65	+33,39		+44,59		+62,01		+87,64		-87,04		-63,10		+7,35		+32,88	
		100,00		+14,71		+20,45		+28,02		+40,11		+42,59		+53,54		+85,93		+96,24
		100,20	+14,25		+20,64		+27,87		+40,40		+42,95		+53,97		+86,73		-84,05	

*Potere rotatorio specifico della santonide in soluzioni alcooliche per i diversi raggi. T = 20°.*

N.°	c	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{4383}}$	$[\alpha]_{\lambda_{4226}}$
I.	1,831	+378	+462	+666	+969	+1028	+1292	+1966	+2332
II.	4,046	+442	+504	+693	+991	+1033	+1323	+2011	+2381

I coefficienti di dispersione sono i seguenti :

Soluzioni	B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
I	1	1,22	1,76	2,56	2,72	3,42	5,20	6,17
			1	1,45	1,54	1,94	2,95	3,50
II	1	1,15	1,57	2,24	2,38	2,99	4,55	5,38
			1	1,43	1,52	1,91	2,90	3,57

Sembrerebbe che la dispersione, rispetto alla riga B, fosse maggiore per le soluzioni diluite: ma oltre che le differenze sono piccole bisogna anche notare che le misure rispetto alla riga B sono molto incerte, specialmente per le soluzioni diluite: esaminando i coefficienti di dispersione rispetto alla riga D si vede che le due soluzioni hanno lo stesso potere dispersivo non solo, ma che il potere dispersivo della santonide si mantiene costante sia che sia sciolta nel cloroformio sia che sia sciolta nell'alcool.

*Metasantonina* ( $C_{15}H_{18}O_2$ ) (p. di f. 136°)

Questo altro isomero della santonina fu ottenuta da Cannizzaro e Carnelutti (1) per l'azione dell'acido jodidrico e fosforo rosso sull'acido santónico e per l'azione degli acidi jodidrico o solforico concentrato sulla parasantonide. Si forma sempre contemporaneamente a un suo isomero che fonde a 160°,5: questi due isomeri che sono ben cristallizzati e in forme molto differenti, si separano meccanicamente scegliendo i cristalli. Tanto Cannizzaro che Carnelutti ed io abbiamo trovato che i due isomeri hanno un potere rotatorio identico rispetto alla riga D. Era mia intensione di vedere se la identità si mantiene per tutte le righe, ma non avendo avuto a mia disposizione una quantità sufficiente dell'altra metasantonina debbo rimettere ad altro tempo queste ricerche.

(1) R. Acc. dei Lincei, Vol. II, Serie 3.

Osservazioni per la soluzione cloroformica di metasantonina.  $T = 20^\circ$ .

c	L	B		C		D		E		$b_1$		F		$\lambda_{488}$	
		$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$
	219,65	+4,47		+5,04		+6,01		+8,08		+8,8		+10,5		+12,47	
2,206	100,00		+2,03		+2,29		+2,73		+3,68		+4,07		+4,78		+5,68

Potere rotatorio specifico della metasantonina (p. di f. 196) in soluzione cloroformica,  
per i diversi raggi.  $T=20^\circ$ .

c	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{488}}$
2,206	+92	+104	+124	+167	+182	+217	+257

I coefficienti di dispersione sono i seguenti :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$
1	1,12	1,34	1,81	1,97	2,35	2,79
		1	1,34	1,46	1,74	2,07

Il potere dispersivo è quasi identico a quello della santonina e della maggior parte delle altre sostanze organiche studiate.

*Parasantonato etilico* ( $C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$ ).

Questo etere dell'acido parasantonico, acido di cui la parasantonide è l'anidride, fu preparato da Cannizzaro e Valente (1) per azione dell'acido cloridrico gassoso sopra una soluzione di acido parasantonico nell'alcool etilico assoluto. È una sostanza bianca: cristallizzata nel sistema trimetrico. Fonde esattamente a  $173^\circ$ . È levogiro.

(1) R. Acc. dei Lincei, Vol. II, Serie 3.

Osservazioni per la soluzione cloroformica di parasantonato etilico,  $T = 20^\circ$ .

c	L	B		C		D		E		$b_1$		F		$\lambda_{433}$ •		$\lambda_{428}$	
		$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$
	219,65	-11,1		-13,6		-19,03		-26,58		-27,84		-34,35		-52,25		-61,46	
8,826	100,00		-5,03		-6,49		-8,66		-12,11		-12,67		-15,91		-22,79		-27,98

c	$[\alpha]_R$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{433}}$	$\lambda_{428}$
8,826	- 57	- 70	- 99	-137	-144	-180	-269	-317



Carnelutti ed io avevamo trovato  $[\alpha]_D = -99,9$  per  $c = 4,977$ .

Il potere dispersivo di questa soluzione è rappresentato dai numeri seguenti :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
1	1,23	1,72	2,39	2,51	3,15	4,71	5,53
		1	1,39	1,46	1,83	2,73	3,20

Come si vede il potere rotatorio dispersivo del parasantonato etilico in soluzione cloroformica non è molto differente da quello della santonide e parasantonide: il valore  $\frac{[\alpha]_{\lambda_{4226}}}{[\alpha]_D}$  veramente sarebbe assai più elevato, ma non bisogna tenerne molto conto per la difficoltà delle misure e la piccolezza della deviazione. Si può pertanto ammettere che la formula di Boltzmann con tre costanti arbitrarie esprimerà con abbastanza esattezza anche per questa sostanza il fenomeno della dispersione.

*Parasantonato propilico normale* ( $C_{15}H_{19}O_4C_3H_7$ ).

Il parasantonato propilico normale fu preparato da Carnelutti e da me per azione dell'acido cloridrico gassoso sopra una soluzione di acido parasantonico nell'alcool propilico normale. È bianco, ben cristallizzato e fonde esattamente a  $113^\circ$ . È levogiro. Il suo potere rotatorio fu già determinato e fu trovato che il suo potere rotatorio molecolare in soluzione cloroformica è uguale a quello del parasantonato allilico (1).

(1) Gazzetta chimica italiana, T. X, pag. 256.



Per una soluzione cloroformica della concentrazione 5,222 Carnelutti ed io avevano trovato:

$$[\alpha]_D = -91,3$$

I coefficienti di dispersione sono i seguenti :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$
1	1,18	1,59	2,22	2,34	2,91	4,38
	*	1	1,40	1,47	1,83	2,76

Il potere dispersivo è identico a quello del parasantonato etilico.

*Parasantonato allilico* ( $C_{15}H_{19}O_4.C_3H_5$ ).

Questo etere è stato preparato da Carnelutti e da me per l'azione dell'acido cloridrico gassoso sopra una soluzione di acido parasantonico nell'alcool allilico, soluzione che si tiene raffreddata. Si distilla a pressione ridotta l'alcool allilico e si purifica l'etere per ripetute cristallizzazioni. È bianco, bene cristallizzato, fonde a  $149^\circ$ . È levogiro (1).

(1) R. Acc. dei Lincei, Vol. V, Serie 3, Transunti.



Carnelutti ed io avevamo trovato  $[\alpha]_D = -91,8$ , per  $c=7,573$ .

Come ho detto parlando del parasantonato propilico normale era stato trovato che il potere rotatorio molecolare rispetto alla riga D degli eteri allilico e propilico, sia dell'acido santonico che parasantonico sono uguali. Però avevamo notato che il potere rotatorio molecolare del composto allilico è sempre un po' inferiore a quello del corrispondente propilico: ma le differenze essendo assai piccole non potemmo stabilire se fossero o no dovute ad errori di osservazioni. Le esperienze da me fatte risolvono la questione nel senso che realmente il potere rotatorio molecolare del composto allilico è inferiore a quello del corrispondente propilico; paragonando infatti fra loro i poteri rotatorii molecolari dei due eteri dell'acido parasantonico e limitandoci alla parte media dello spettro, dove le misure si fanno con assai esattezza, noi troviamo, chiamando M il peso molecolare rispettivo:

	$\frac{M[\alpha]_D}{100}$	$\frac{M[\alpha]_E}{100}$	$\frac{M[\alpha]_{b_1}}{100}$	$\frac{M[\alpha]_F}{100}$
Parasantonato propilico	279	391	412	512
"    allilico	278,5	386	408	504

Mentre per la riga D i due poteri rotatori molecolari si debbono ritenere uguali, per le righe di maggiore refrangibilità le differenze si fanno più grandi, divengono tali che non si possono attribuire ad errori di osservazione. Anche per la riga B il potere rotatorio molecolare dell'etere allilico è minore di quello del propilico: il contrario avviene per la riga C: ma per la incertezza che vi è nelle osservazioni rispetto a queste due righe, potendosi sbagliare anche di due unità nel potere rotatorio specifico, qualunque conclusione sarebbe infondata.

I coefficienti di dispersione del parasantonato allilico in soluzione cloroformica sono i seguenti:

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
1	1,13	1,69	2,34	2,47	3,06	4,58	5,55
		1	1,39	1,46	1,80	2,71	3,26

Il potere rotatorio dispersivo è identico a quello degli altri due eteri dell'acido parasantonico.

#### *Acido santonico* ( $C_{15}H_{20}O_4$ ).

Si ottiene il sale baritico dell'acido santonico bollendo per molte ore una soluzione di santonina con un grande eccesso di barite caustica. Si precipita l'eccesso di barite con acido carbonico e dalla soluzione filtrata si precipita con acido cloridrico l'acido santonico che si depura per cristallizzazioni dall'etere. Si presenta in bellissimi cristalli del sistema trimetrico. Fonde a  $168^\circ$ . È levogiro.

Osservazioni per la soluzione cloroformica di acido santonico.  $T = 20^\circ$ .

c	L	B		C		D		E		$b_1$		F		$\lambda_{1333}$		$\lambda_{1226}$	
		$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$
	219,65	-29,48		-34,1		-44,47		-62,98		-66,61		-84,58		+62,23		+42,69	
27,192																	
	100,00			-15,52		-20,25		-28,22		-30,33		-37,15					-62,65

Potere rotatorio specifico dell'acido santonico in soluzione cloroformica per i diversi raggi  $T=20^\circ$ .

c	$[\alpha]_R$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{1333}}$	$\lambda_{1226}$
27,192	-49	-57	-74	-103	-112	-137	-197	-230

I coefficienti di dispersione sono i seguenti :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{4383}$	$\lambda_{4226}$
1	1,16	1,51	2,13	2,25	2,76	3,99	4,65
		1	1,41	1,50	1,83	2,65	3,11

Il potere dispersivo dell'acido santonico può quindi dirsi intermedio fra il potere dispersivo della santonina e quello della parasantonide ecc. La dispersione, come si vede, è molto meno rapida per le righe più refrangibili.

*Santonato propilico normale* ( $C_{15}H_{19}O_4 \cdot C_3H_7$ ).

Il santonato propilico normale fu preparato da Carnelutti e da me (1) per l'azione dell'acido cloridrico gassoso sopra una soluzione di acido santonico nell'alcool propilico normale. Al contrario degli altri eteri dell'acido santonico, che sono tutti cristallizzati, questo etere è un liquido sciropposo, incolore, che bolle a  $220^\circ$  alla pressione di 3mm. La sua densità è  $d_4^{20} = 1,125$ . È levogiro. Il suo potere rotatorio specifico ricavato dalle soluzioni cloroformiche coincide con quello direttamente determinato. Ho fatto esperienze sopra l'etere liquido e sopra una soluzione cloroformica.

(1) Gazzetta chimica italiana, T. X, p. 256.

Osservazioni per la soluzione cloroformica di santonato propilico.  $T = 20^\circ$ .

c	L	B		C		D		E		$b_1$		F		$\lambda_{4383}$	
		$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha$	$\alpha_1$
	219,65	-5,04		-5,43		-6,28		-9,43		-9,69		-12,49		-17,64	
7,207	400,00		-2,29		-2,33		-2,85		-4,29		-4,41		-5,55		-8,48

Potere rotatorio specifico del santonato propilico in soluzione cloroformica,  
per i diversi raggi.  $T = 20^\circ$ .

c	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda_{4383}}$
7,207.	-34,8	-32,4	-40	-60	-64	-77	-113



È per il potere dispersivo abbiamo :

B	C	D	E	$b_1$	F	$\lambda_{488}$
1	1,02	1,24	1,87	1,92	2,42	3,56
		1	1,50	1,52	1,93	2,33

Ho cercato anche di fare misure direttamente sull'etere liquido, ma ho incontrato grandi difficoltà a cagione del forte potere assorbente che possiede. Do qui soltanto i risultati pel potere dispersivo, i quali coincidono con quelli di sopra :

D	E	$b_1$	F
1	1,50	1,60	2,04

È notevole il modo di dispersione di questo etere: prendendo i coefficienti di dispersione rispetto alla riga B essi sono di poco superiori a quelli della santonina, cosicchè per quel che abbiamo detto in principio si può concludere sull'identità del potere dispersivo : al contrario i coefficienti di dispersione rispetto alla riga D coincidono con quelli della parasantonide. Il valore trovato per  $[\alpha]_D$  è un po' troppo piccolo. Cernelutti ed io con metodi esatti trovammo  $[\alpha]_D = -42$ . Basterebbe usare di questo numero perchè la dispersione rispetto alla riga D fosse identica a quella dell'acido santónico e della santonina. Ho voluto portare questo esempio per dimostrare come sia facile cadere in errore e come falsamente si potrebbe concludere se non si tenesse conto della influenza degli errori di osservazione.

### CONCLUSIONI

Per quel che riguarda le relazioni esistenti fra le lunghezze d'onda dei vari raggi e le deviazioni o i poteri rotatori specifici rispettivi delle sostanze attive io credo si possa concludere che la formula di Cauchy-Boltzmann esprime sempre esattamente il fenomeno, sia che si tratti di sostanze dotate di piccola dispersione, sia che si tratti di sostanze le più fortemente dispersive, come la parasantonide e la santonide, e anche di sostanze che offrono anomalie nel potere dispersivo come l'acido tartarico. Nel 1° caso una formula con due costanti arbitrarie, ambedue positive, sarà sufficiente; nel 2° ne saranno necessarie tre, di cui l'una negativa od anche tutte e tre positive; nel 3° (il solo caso noto è l'acido tartarico) basteranno pure due costanti arbitrarie, una delle quali negativa. Prendo come esempio una qualunque delle soluzioni di acido tartarico che offrono anomalie : è una soluzione al 60 % che dà un massimo di deviazione pel giallo e pel verde:

C	D	E	$b_1$	F
+6,53	+7,16	+7,16	+6,83	+5,99

Or bene la seguente formula:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{4,6306}{10^6 \cdot \lambda^2} - \frac{0,7516}{10 \cdot 10^3 \lambda^4}.$$

esprime con la più grande esattezza il fenomeno: infatti abbiamo

Righe	Calcolato	Trovato	Differenza
C	6,70	6,53	+ 0,17
D	7,10	7,16	— 0,06
E	6,94	7,16	— 0,22
$b_1$	6,82	6,83	— 0,01
F	6,13	5,99	— 0,14

Come si vede l'accordo non potrebbe essere più perfetto.

Il solvente non sembra che abbia in generale una grande influenza sul potere dispersivo. Infatti abbiamo visto che la santonina e la santonide, sebbene abbiano un potere rotatorio specifico assai diverso nel cloroformio e nell'alcool, hanno sempre un identico potere dispersivo. Per potere in modo assoluto decidere su questa questione sarebbe necessario di fare esperienze con sostanze le quali hanno poteri rotatori specifici molto diversi secondo che sono sciolte in un solvente piuttosto che in un altro, per es. la cinconidina che sciolta nell'alcool ha un potere rotatorio specifico metà di quello che possiede quando è sciolto nell'acqua. Lo stesso è a dirsi riguardo all'influenza della concentrazione delle soluzioni: anche in quei casi in cui la concentrazione fa variare il potere rotatorio specifico il potere dispersivo si mantiene costante, così per es. per la santonina in soluzione cloroformica e la santonide in soluzione alcoolica. Anche su questo punto però mi astengo dal concludere in modo assoluto perchè a far ciò sarebbe necessario esaminare sostanze come la nicotina in soluzione acquosa il cui potere rotatorio specifico per le soluzioni concentrate è doppio che per le soluzioni diluite.

La questione se i due eteri allilico e propilico dell'acido santónico e parasantonico hanno lo stesso potere rotatorio molecolare, ovvero, come Carnelutti ed io avevamo sospettato, il composto allilico anche per la riga D ha realmente un potere rotatorio molecolare minore, è risolta in quest'ultimo senso dietro i miei studi sui due eteri dell'acido parasantonico. Comparando i poteri rotatori molecolari dei due eteri rispetto alle righe E,  $b_1$ , F si vede che quello del composto allilico diventa sempre minore di quello del propilico mentre per la riga D le differenze erano tanto piccole che si potevano attribuire ad errori di osservazione.

La grandezza della dispersione non sembra stare in relazione,

come si potrebbe credere, colla grandezza della deviazione. Perchè se da un lato noi abbiamo il fatto che la parasantonide e la santonide, avendo il più gran potere rotatorio specifico hanno anche la più grande dispersione, dall' altro abbiamo anche il fatto che la santonina ha un potere dispersivo assai minore del parasantonato allilico, il quale ha un potere rotatorio specifico che è circa la metà di quello della santonina: analoga considerazione è da farsi per la santonina stessa rispetto al santonato propilico, che ha un potere rotatorio specifico quattro volte più piccolo.

I corpi che ho studiato sono tutti derivati di una medesima sostanza, la santonina, ma non può dirsi che abbiano tutti lo stesso potere dispersivo. La parasantonide, la santonide, e i composti parasantonici specialmente per le righe F,  $\lambda_{4383}$  e  $\lambda_{4226}$  hanno coefficienti di dispersione molto più grandi della santonina e della metasantonina ed anche, sebbene in minor grado, dell'acido santonico e del santonato propilico. E così un'altra difficoltà si aggiunge alle tante che già ci sono quando si cerchi di stabilire delle relazioni fra il potere rotatorio e la costituzione dei composti del carbonio. I valori  $[\alpha]$  e per conseguenza  $[\alpha]M$  sono valori dipendenti da tante circostanze che difficilmente rappresentano delle vere costanti fisiche, sulle quali unicamente si possono basare delle teorie. Ed infatti, supponendo anche eliminata l'influenza della temperatura, solamente le sostanze attive liquide, che sono pochissime, si presterebbero ad uno studio comparativo, ove prima si fosse ben constatato che quelle prese in esame hanno un identico potere dispersivo. Quanto alle sostanze solide, oltre che la influenza della temperatura, vi è poi sempre o quasi sempre la influenza della concentrazione delle soluzioni e sempre si può dire la influenza della concentrazione delle soluzioni e sempre si può dire la influenza del solvente. Il metodo proposto dal prof. Landolt di sciogliere la sostanza in diversi solventi e in varia proporzione per ciascun solvente, di costruire per ciascun solvente la curva che esprime le variazioni del potere rotatorio specifico in funzione del % di solvente e quando nelle equazioni che si ottengono:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 + \dots$$

i valori di A coincidono, prendere questi valori e compararli è un metodo certamente ottimo, ma che per lo studio comparativo dei poteri rotatorii molecolari riesce disgraziatamente di poca utilità perchè poche sono le sostanze organiche attive solubili in molti solventi e molto solubili in ciascuno, condizioni queste essenziali perchè si possa avere confidenza nei valori A. Ed anche nella ipotesi

più favorevole resta sempre la difficoltà del potere dispersivo. Qualunque relazione si stabilisca fra i poteri rotatori molecolari di due o più composti rispetto ad una data riga, la D, ad esempio, prendendo pure i valori A invece che  $[\alpha]$ , potrà non più sussistere o d'essere anche completamente invertita per un'altra riga quando le sostanze studiate non abbiano lo stesso potere dispersivo. Se hanno al contrario lo stesso potere dispersivo le relazioni trovate si manterranno o inalterate del tutto o varieranno, ma sempre in modo che per ciascuna riga tra le diverse sostanze si manterrà lo stesso genere di relazioni: così ad esempio se si tratta di rapporti, questi si manterranno inalterati, se si tratta invece di una differenza costante varierà la grandezza di questa costante, ma infine la relazione trovata sussisterà sempre. Altra difficoltà, quando si vogliano stabilire relazioni fra i poteri rotatori molecolari e si voglia anche tener conto del potere dispersivo, è quella delle incertezze delle misure, la quale fa sì che spesso si debba restare in dubbio se si tratti di una vera e propria particolarità inerente alla sostanza o alla soluzione o di un errore di osservazione. Questo è appunto il caso del santonato propilico, quanto ai coefficienti di dispersione, e del potere rotatorio molecolare del parasantonato allilico rispetto alla riga C. Si hanno delle anomalie, ma non si può affermare se sieno o no colpa degli errori di osservazione. Venendo in modo particolare ai composti santonici per i quali da Carnelutti e da me erano state notate alcune variazioni regolari nei poteri rotatori molecolari, e precisamente che per gli eteri dell'acido santónico e parasantonico l'aumento di  $\text{CH}_2$  produce una diminuzione costante nel potere rotatorio molecolare, i risultati dei miei studi non contraddicono alle conclusioni che noi traemmo dalle nostre esperienze eseguite rispetto alla riga D. Per tutti gli eteri dell'acido parasantonico che ho studiato i coefficienti di dispersione non potrebbero essere più concordanti, quindi la differenza costante trovata per la riga D tra i parasantonati metilico, etilico e propilico si manterrà pure costante per le altre righe e soltanto il suo valore sarà diverso. E quindi credo che si possa in modo assoluto dire che l'aggiunta di un  $\text{CH}_2$  nella molecola per gli eteri dell'acido parasantonico e santónico produce un abbassamento graduale e presso a poco costante del potere rotatorio molecolare. In altri casi invece sembra che produca un aumento costante: questo è il caso degli eteri metilico, etilico e propilico dell'acido tartarico. Né questo deve far meraviglia giacché in fondo è conforme alla spiegazione che del potere rotatorio delle sostanze organiche dà la teoria di Le Bel e di Van't Hoff.

Le determinazioni fisiche relative a questo lavoro sono state eseguite nell'Istituto fisico della R. Università di Roma: la preparazione e purificazione delle sostanze nell'Istituto chimico di questa medesima Università.

## RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

**Stefano Capranica. Contribuzione alla chimica del sudore.** (Bullettino della R. Acc. medica di Roma. Anno VIII n. 6, 1882).

Per meglio affermare l'analogia che passa tra i reni e le glandole sudoripare, l'autore ha provato se nel sudore si trova la creatinina, che come si sa, è uno dei componenti normali dell'urina. Egli ha sperimentato sopra circa 450 cc. di sudore, che svaporò nel vuoto fino a  $\frac{1}{5}$  del suo volume; precipitò in seguito con alcool assoluto, filtrò e sul residuo ottenuto dall'evaporazione del filtrato ottenne col processo del Will la reazione della creatinina. D'altra parte l'autore non crede che ci sia relazione di sorta tra l'acido urico e l'acido sudorico, ma ritiene piuttosto, che questo sia un prodotto ossidato dall'ac. glutamico  $2(C_5H_9NO_4) + O_2 = C_{10}H_{16}N_2O_{13} + H_2O$ , e probabilmente identico all'acido criptofanico  $C_5H_9NO_5$  trovato da Thudicum nell'urina.

**P. Giacosa. Sugli albuminoidi del vitreo nell'occhio umano;** (Giornale della R. Acc. di medicina di Torino).

Del vitreo umano non si conosceva nella scienza che l'analisi data del Lhomeyer. L'A. ha ripreso l'argomento, e a meglio definire le sostanze che lo costituiscono ha cominciato dallo studiarne i prodotti della putrefazione. Però le ricerche fatte allo scopo di identificarli riuscirono infruttuose, perchè si ottennero sempre quantità non sufficienti nemmeno per stabilire una reazione.

Nel vitreo normale invece ha potuto constatare la presenza della mucina, di una globulina, come anche di una sostanza albuminosa analoga all'albumina del siero. Infine l'A. considerando la debole proporzione di albuminoidi che si contiene nel vitreo, ritiene che la viscidità di questo umore sia dovuta all'eccesso dei sali sugli albuminoidi.

**P. Giacosa. Sulla composizione chimica dell'uovo e dei suoi involuipi presso la rana comune;** (Archivio per le scienze mediche v. VI, n. 19.)

1. *Sull'involuppo mucoso dell'uovo.* Per isolare l'involuppo l'autore tiene immerse per alcune ore le uova nell'acqua di calce: l'involuppo vi si discioglie mentre i tuorli si depositano al fondo. Trattando la soluzione filtrata con acido acetico al 10 % ottenne un precipitato floccoso, che, lavato ripetutamente con acqua acetica e con acqua pura, diede all'analisi  $C=52,7$   $H=7,1$   $N=9,33$   $S=1,32$ , ceneri = 0,62, pei quali l'autore conchiude che si tratta di una mucina. Essa si mostra refrattaria alla putrefazione, non riduce i sali di rame che in seguito ad ebollizione con acido solforico diluito. L'autore si propone di studiare i prodotti di que-

sto sdoppiamento; pertanto non avendo potuto nell'inviluppo costatare altre sostanze, conchiude che l'inviluppo dell'uovo della rana si componedi mucina pura. Anche dall'ovidutto della rana egli riuscì ad estrarre una mucina che quantunque differisca dalla precedente per la composizione centesimale, ha con essa comuni tutti gli altri caratteri.

**Vincenzo Ceroello. Sull'azione fisiologica della paraldeide e contributo allo studio del cloralio idrato.** (Archivio per le scienze mediche, vol. VI n. 12.)

L'a. studia pel primo l'azione fisiologica della paraldeide, trova che essa è ipnotica e agisce in modo simile al cloralio, però non abbassa la pressione sanguigna anche a dosi elevate. Il sonno paraldeico è calmo, non accompagnato nè seguito da disturbi, è affatto simile al fisiologico. La paraldeide è assorbita, per la via dello stomaco pel retto e pel tessuto sottocutaneo. L'a. ammette che essa agisca sugli emisferi cerebrali e poi sul midollo allungato e sul midollo spinale; la raccomanda per la terapia come un eccellente surrogato del cloralio al quale deve preferirsi.

**Eugenio Di Mattei. Sulla pretesa azione tossica delle soluzioni acquose degli organi animali freschi;** (Arch. per le Sc. med. v. VI, n. 15).

L'a. mostra con numerose esperienze che i fenomeni di avvelenamento consecutivi alle iniezioni delle soluzioni acquose di organi freschi (sotto la cute, nelle vene, nel cavo peritoneale) non sono dovuti a un *quid* tossico che si contiene in detti organi, per come si crederebbe dalle esperienze di Pellicani, ma provengono da una azione puramente infettiva determinata dalla azione e decomposizione dei materiali insolubili, disfatti e alterabili che si trovano in sospensione nei liquidi iniettati (1).

Infatti spogliando il succo torbido dai materiali solidi, sia per filtrazione, sia per evaporazione per mezzo del calore e iniettando la parte liquida, la morte non sopravviene. L'a. sperimenta anche in altro modo: inietta sotto la cute di un animale il succo fresco di un organo ridotto in poltiglia e non filtrato e dopo un tempo più che sufficiente perchè tutta la parte liquida sia assorbita, incide largamente la pelle nel punto di iniezione e lava con acqua fenata in modo da togliere i materiali solidi che restano sotto la cute. Ebbene operando così non si ebbe la morte e non si osservarono che gli effetti dovuti al tracuna.

**S. Pagliani. Sulla determinazione del peso specifico dei corpi solidi e liquidi col metodo della boccetta.** (Rivista scientifico industriale e Giornale del Naturalista. Anno XV, fasc. 2).

L'autore fa notare una causa d'errore nella quale si può incorrere usando le boccette di vetro sottile a fondo piano, nella determinazione dei pesi specifici dei solidi e dei liquidi.

Egli ha potuto constatare che siffatte boccette (comunissime in commercio) piene di liquido, subiscono delle variazioni sensibilissime di livello, comprimendo pur leggermente il fondo; e, volendo determinare di una di

(1) Questo concetto fu già da me annunziato in maggio 1881 in seno alla R. Commissione per l'accertamento dei reati di veneficio, e trovasi inserito nei relativi verbali.

queste boccette, la capacità a 0°, ha osservato che il livello a 0° era al di sopra di quello alla temperatura ordinaria.

Raccomanda quindi per i liquidi, di preferirsi invece le boccette descritte da Regnault (Ann. Chem. Phys. (3) 9, 438); nel caso poi ch  si sia costretti di adoperare, come per i corpi solidi, le boccette ordinarie, raccomanda di costatare prima se esse presentano l'accennato inconveniente.

---

#### **Atti del R. Istituto Veneto**

t. VIII, 1882—Dispensa 9 e 10.

---

In queste due dispense, che completano l'annata 1882, di Chimica non sono contenute che due memorie del Prof. P. Spica gi  pubblicate in questa Gazzetta.

---

#### **Rendiconto del R. Istituto Lombardo.**

t. XV, 1882, fasc. XVII a XX.

---

In questi fascicoli che completano l'annata 1882   contenuta una sola memoria di Chimica: (sui derivati dell'olivile) dei prof. Koerner e Carnelutti, che sar  riprodotta per intero in questa Gazzetta.

---

#### **Rendiconti della R. Accademia delle Scienze di Napoli**

Anno XXI, 1882, fasc. 9 a 12

---

**Ricerche sulle sostanze grasse delle castagne comuni; di P. Ma-  
lerba, p. 183-184.**

L'autore conchiude che le castagne secche contengono almeno il 3% di sostanze grasse, in gran parte liquide, dell'aspetto dell'olio ed in minor parte solide, e che a quanto sembra nella farina di castagne, con l'invecchiare aumenti la quantit  di grasso e si formino degli acidi grassi liberi.

**Sintesi degli acidi acetilfenilparacumarico e fenilparacumarico; di A. Ogialoro, p. 184-185.**

Si forma il primo di questi acidi scaldando aldeide paraossibenzoica con anidride acetica ed alfatoluato sodico, ed il secondo da esso per ebollizione con acqua di barite.

L'acido acetilfenilparacumarico si fonde a 170°, il fenilparacumarico a 219°.

**Sopra alcuni derivati dell'acido paracresolglycolico; di M. Na-  
politano, p. 185-188. V. Gazz. Chim. t. XIII, p. 73.**

---

**Determinazione del bromo in presenza di forti quantità di cloruri;** di *Alfredo Cavazzi*, p. 181-192.

In una precedente nota l'autore aveva già accennato al processo, ch'è oggetto della presente, e che consiste nell'impiego dell'acqua ossigenata (da una soluzione di  $\text{BaO}_2$  nell'ac. solforico diluito) per mettere in libertà il bromo da un miscuglio di bromuri e cloruri alcalini in cui abbondino questi ultimi.

I fatti su cui è fondato il metodo proposto dall'A. sono i seguenti:

1. Un miscuglio formato di cloruro potassico (gran quantità) biossido di bario e acido solforico diluito, ha la facoltà a  $100^\circ$  di scacciare tutto il bromo, senza spostare il cloro o spostandone delle piccole quantità.

2. I vapori di bromo trasportati da una corrente di aria sono assorbiti in modo rapido e completo da una soluzione cloridrica di acido arsenioso.

Per la riuscita dell'operazione sono inoltre necessari i seguenti reattivi:

a) Del biossido di bario anidro e contenente dal 63 al 64 % di  $\text{BaO}_2$ .  
b) Una soluzione di acido solforico fatta con 2 volumi di acqua per un volume di acido solforico monoidrato.

c) Del cloruro e del bromuro potassico perfettamente puri e secchi.

d) Una soluzione cloridrica di anidride arseniosa precedentemente sublimata e tale che in ogni 20 cc. di soluzione sia contenuta gr. 0,10 di  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

e) Una soluzione di permanganato potassico contenente gr. 3,55 di permanganato disidratato a  $100^\circ$  per ogni litro di acqua distillata.

Anzi tutto si determina la forza ossidante della soluzione di permanganato, trovando quanti cc. di esso sono necessari per ossidare 20 cc. del liquido arsenicale diluito e bollente.

L'autore ha trovato che sono necessari sempre cc. 18,20 di soluzione di permanganato per manifestare una tinta rosea o gialla permanente nei 20 cc. di soluzione arsenicale.

Posto ciò mediante semplici calcoli si deduce che 1cc. della medesima soluzione di permanganato corrispondea 0,00888 di Br.

L'apparecchio di cui si serve l'autore nei suoi dosamenti è semplicissimo.

È costituito di un pallone della capacità di 350 cc. contenente un turacciolo con 2 fori, attraverso uno dei quali passa un tubo che va fino in fondo, nell'altro s'impegna un tubo piegato due volte a gomito che comunica con un tubo ad U vuoto e che alla sua volta comunica con un altro ad U, ove si pongono i 20 cc. della soluzione arsenicale. A quest'ultimo è attaccato un aspiratore.

Il palloncino riceve il miscuglio ossidante e il tubo che rimane vuoto e serve a scomporre i vapori di acqua ossigenata che si sviluppano dal palloncino. A tal uopo, al momento dell'esperienza, tanto il pallone quanto il



il tubo ad *U* vuoto vengono immersi in un bagno di acqua bollente e viene regolata la corrente del gas convenientemente.

Facendo l'esperienze senza bromuro e con gr. 2 di cloruro sodico, l'autore ha trovato che dopo 20 minuti di scaldamento del pallone, per ottenere il coloramento roseo della soluzione arsenicale, occorrono costantemente non più cc. 18,20, ma solo 18 cc.

Ha in seguito istituito varie esperienze facendo variare la quantità di bromuro da gr. 0,05 a gr. 0,20 ed ha trovato sempre una perfetta coincidenza tra i dati teorici e i risultati sperimentali, tenendo conto della correzione dei cc. 0,20, costante per piccole quantità di bromuro, e che diventa incalcolabile per quantità di bromuro superiori ai gr. 0,04.

Siccome il caso più frequente è quello di dover cercare piccole quantità di bromo in presenza di quantità più o meno grandi di cloruri, così l'A. consiglia, prima di ricorrere al metodo testè descritto, d'imprendere sul miscuglio una operazione preliminare, detta di concentrazione del bromo, la quale può anche servire come determinazione approssimata di essa.

Il metodo proposto dall'autore è del Figuier, ed è fondato sulla proprietà che ha l'acqua di cloro di spostare, mediante l'ebollizione, tutto il bromo dai bromuri alcalini.

Dal volume dell'acqua di cloro impiegato si deduce il peso del bromo. Il bromo si raccoglie in palloni contenenti ammoniacca e si può in seguito determinare più esattamente.

Nel caso si abbiano pure dei joduri mescolati ai cloruri e ai bromuri bisogna separare prima il jodio mediante la soluzione acetica di biossido di bario e il solfuro di carbonio, come l'A. ha esposto in una nota precedente.

La soluzione contenente cloruro e bromuro si stempera con calce pura e polverosa fino a reazione alcalina, si svapora quindi a secco e si calcina per trasformare gli acetati di bario e calcio in carbonati. Si riprende con acqua bollente, si filtra e nella soluzione si cerca il bromo col metodo sopra descritto.

## **Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica**

Vol. I, 1883.

(Fasc. 1°, gennaio 1883). **Appunti di Chimica fisiologica del prof. A. Hensen**, p. 1.

**Solubilità della stricnina e preparazione di alcuni suoi sali**; di **P. Crespi**, p. 8.

L'a. ha determinato la soluzione della stricnina alle temperature: ordinaria, 56° (vap. d'acetone), 78° (vapor d'alcool assoluto e 98°,5 (vap. d'acqua) in vari solventi cioè: alcoli metilico, etilico (assoluto e di varia concentrazione) propilico, isobutilico, amilico, benzina, toluene, xilene, mesitilene, cimene, etere del petrolio, idruro di amile e di essile, acqua, etere, cloroformio, tetracloruro di carbonio, solfuro di carbonio. Egli ha trovato che l'acqua scioglie a 14°,5 p. 0,025 dell'alcaloide, che

l'alcool assoluto ne scioglie da 0,302 a 0,325 a 8°,25 e 10°,5, 0,975 a 56° e 1,846 a 78°; che l'alcool amilico, uno dei migliori solventi, ne scioglie 0,525 % a 11°,75 e 4,262 a 98°, 5; che nell'alcool diluito la solubilità cresce col crescere dell'acqua sino a 85° dell'areometro Gay-Lussac e torna a diminuire per una diluizione maggiore ecc. ecc.

In quanto ai sali, l'autore prepara e descrive i seguenti: succinato neutro:  $C_4H_8O_4Sr_2 + 6 \frac{1}{2} H_2O$ ; malato neutro:  $C_4H_6O_5Sr_2 + 3 \frac{1}{2} H_2O$ ; pirotartrato neutro  $C_5H_8O_4Sr_2 + 3 \frac{1}{2} H_2O$  e ftalato, che non fu analizzato.

**Localizzazione dell'arsenico nell'organismo in un caso di avvelenamento; di J. Guareschi, p. 17.**

Dalle esperienze di Scolosuboff (*Bulletin*, t. XXIV, p. 124, 1875) risulterebbe che l'arsenico si accumula principalmente nel sistema nervoso, mentre che secondo Johnson e Chittenden (*Ann. Chem. Journ.* t. II, p. 332, 1880) va a localizzarsi nei reni e nel fegato, e secondo quelle di Ludwig (*Schmidt's Jahrbücher*, 1881, p. 189) si localizza principalmente nel fegato e si rinviene pure nelle ossa.

L'autore avendo esaminato accuratamente i visceri di un individuo morto per avvelenamento arsenicale, ha trovato che per 100 p. lo stomaco conteneva 0,0165 di arsenico, il fegato 0,00105, l'intestino crasso 0,00133, i polmoni ed il cuore 8,0006, i muscoli 0,00011 ed il cervello tracce soltanto, onde risulta che l'arsenico tende ad accumularsi principalmente nel fegato, e che si trova anche in quantità notevole nei polmoni e reni.

(*Fasc. II, febbraio 1883*). **Sopra i germi contenuti nell'aria a grandi altezze; di P. Giacosa, p. 41.**

Queste esperienze furono eseguite sulla vetta del monte Marzo (2756m. sul livello del mare) ed ai piedi dello stesso monte (2300 m. sul livello del mare); eccone i risultati:

Gli schizomeceti esistono in minore quantità nell'altezza maggiore.

In qualche periodo dell'esperienza (primi tre giorni d'agosto) l'aria sulla vetta del monte conteneva germi di lieviti ed anche ai piedi, l'aria mostrò, in qualche caso, contenere delle cellule del lievito.

I germi delle muffe più comuni sono ugualmente abbondanti nelle due altezze.

Non si rinvennero mai forme che si potessero classificare con certezza come appartenenti ad organismi animali.

**Sul potere ipnotico della paraldeide; di P. Albertoni p. 44.**

**Le ptomaine. Ricerche chimiche, fisiologiche e medico-legali; di I. Guareschi ed A. Mosso, p. 54.**

Questa memoria sarà pubblicata per intero nella Gazzetta Chimica.

## **Sui volumi molecolari delle sostanze liquide:**

**memoria di ROBERTO SCHIFF.**

---

Le numerose ricerche fatte in quest'ultimi anni per scoprire le leggi che regolano la dipendenza delle proprietà fisico-chimiche dei corpi dalla loro costituzione molecolare, si sono rivolte principalmente al vasto campo delle combinazioni del carbonio. Solo lì possiamo riunire serie abbastanza numerose di osservazioni, riferentisi a sostanze contenenti gli stessi elementi, che tra loro differiscano di quantità costanti o che abbiano delle diversità di concatenazione ben note e tra loro confrontabili. Nella Chimica minerale non troviamo che relativamente pochi composti, costituiti dagli stessi elementi, i casi di isomeria sono rarissimi e spesso le proprietà dei composti inorganici mal si prestano alle investigazioni fisico-chimiche. Ben inteso ch'io faccio qui astrazione dei gaz che, come tutti sanno, hanno fornito il materiale per la creazione della teoria cinetica, la quale in oggi compendia tutte le nostre conoscenze di meccanica molecolare.

Dagli studi di Linnemann (1), Schroeder, Landolt, Schreiner, Henry ed altri molti, si è potuto rilevare una serie di leggi, o se vogliamo dire, di regolarità che mostrano come il punto di ebollizione di un liquido sia una funzione, non solamente del suo peso molecolare ma anche della concatenazione degli atomi nel corpo della molecola. A risultati simili conducono le considerazioni di A. Bae-  
yer, Jungfleisch, ed altri sui punti di fusione delle sostanze solide.

Gli studi sulle proprietà ottiche delle sostanze organiche di Berthelot, Landolt, Gladstone e specialmente di Brühl, ci hanno fatto conoscere le strette relazioni che passano tra la concatenazione atomica di una sostanza e la sua facoltà di trasmettere la luce. Sarebbe troppo lungo se io volessi dare qui un ragguaglio, anche sommario, dei tanti lavori eseguiti in tutti i rami della disciplina fisico-chimica, mi limiterò solo nel corso di questa memoria, ad accennare quelle

(1) Tutte le note bibliografiche si troveranno riunite alla fine della memoria.

tre le molteplici ricerche fatte, che abbiano fornito dei risultati che stiano in qualche rapporto con quelli che sto per esporre.

Da quando H. Kopp pubblicò i suoi classici lavori sui volumi molecolari ed atomici, solo pochissimi sperimentatori si sono occupati di questo argomento. Se vogliamo eccettuare le belle considerazioni fatte in proposito da Lothar Meyer, quasi nessun tentativo è stato fatto, per ottenere da questi studi risultati di pratica importanza per lo studio della concatenazione atomica che pure in oggi costituisce uno degli scopi più elevati della chimica teorica. Secondo le ricerche di H. Kopp, gli spazi occupati da quantità proporzionali ai pesi molecolari, di sostanze organiche liquide, saranno confrontabili allorché questi spazi stessi saranno misurati a temperature alle quali le tensioni di vapore di tutti questi liquidi, saranno uguali. Fino ad ora si è sempre prescelta quella temperatura alla quale la tensione fa equilibrio alla pressione atmosferica, ossia si sono confrontati gli spazi occupati dai pesi molecolari dei liquidi al loro punto di ebollizione. Per fare questo bastava determinare il peso specifico di un dato liquido al suo punto di ebollizione, relativamente all'acqua a 4 gradi, e dividere il suo peso molecolare per la densità trovata: il quoziente esprimerà il volume molecolare cercato.

$$\frac{\text{Peso molecolare}}{\text{Peso specifico}} = \text{Volume molecolare.}$$

È ben naturale che i valori così ottenuti non saranno una misura assoluta del volume reale della molecola allo stato liquido. Essi non sono che valori relativi o proporzionali, dei quali per ora non sappiamo neppure se si riferiscono alle vere dimensioni delle molecole e dei loro componenti, oppure, come appare assai più probabile, al più piccolo spazio richiesto da questi corpuscoli nelle condizioni date.

Ma ciò non ostante essi meritano tutta la nostra attenzione, specialmente dacché Loschmidt, L. Meyer e Oscar Emil Meyer hanno fatto vedere l'intimo rapporto che esiste tra i valori così ottenuti e le deduzioni dalla teoria cinetica e specialmente dallo studio dell'attrito interno dei gaz.

Mediante il metodo accennato, H. Kopp ha determinato i volumi molecolari di un grande numero di liquidi organici e confrontando tra loro i risultati ottenuti, ha creduto di potere dedurre i volumi atomici dei singoli elementi. Egli calcolò così:

$$\begin{array}{lll} \text{C} = 11 & \text{Cl} = 22,8 & \text{O} = 7,8 \text{ oppure } 12,2 \\ \text{H} = 5,5 & \text{Br} = 27,8 & \text{S} = 23 \text{ oppure } 28,6 \end{array}$$

Mentre ammette variabile il volume atomico dell'ossigeno e dello

zolfo seconde la posizione di questi atomi nelle molecole, credo invece che il carbonio, l'idrogeno, il bromo ed il cloro siano di volume invariabile.

Partendo dal concetto che il volume molecolare non sia altro che la somma dei volumi atomici dei composti, egli determina a priori il volume molecolare delle sostanze per semplice addizione dei singoli volumi atomici. In alcuni casi, i volumi così calcolati coincidono abbastanza bene coi valori trovati sperimentalmente, ma il più delle volte la differenza tra il volume trovato e quello calcolato mediante la regola di Kopp, è assai grande ed il distacco oltrepassa di molto i limiti di errore assegnabili ai diversi sperimentatori.

Condotti da queste considerazioni più volte si è tentato di indagare se realmente questo rapporto tra la composizione di una sostanza ed il suo volume, sia tanto semplice quanto lo farebbe parere la regola di Kopp. Finora però sono stati infruttuosi i tentativi fatti in questo senso.

Riferisco in poche parole le conclusioni dedotte da Kopp dalle sue ricerche:

1. I volumi molecolari delle sostanze omologhe, per ogni aumento di  $\text{CH}_2$  aumentano in media 22 unità.

2. La sostituzione di  $\text{H}_2$  a C in una combinazione non ne altera il volume molecolare.

3. I volumi molecolari di isomeri, (appartenenti ad uno stesso tipo), sono identici.

4. La sostituzione di  $\text{H}_2$  a O non pare che alteri molto il volume molecolare.

Gli sperimentatori che oltre a Kopp, principalmente si sono occupati della determinazione di volumi molecolari furono Pierre, Buff e Thorpe i quali tutti adoperarono il metodo cosiddetto dilatometrico e i risultati dei quali combinano generalmente assai bene. Buff fu il primo ad attaccare il concetto dell'invariabilità del volume atomico e specialmente concentrava la sua attenzione sui cosiddetti legami doppi tra carbonio e carbonio, dei quali egli era persuaso che dovessero aumentare il volume molecolare. Ma il suo materiale sperimentale era insufficiente ed il metodo d'investigazione seguito, disadatto per potere riuscire nel suo intento. Il suo modo di vedere era del resto confortato dal fatto che Kopp aveva trovato per un atomo d'ossigeno legato colle sue due valenze a due altri atomi, un valore medio assai minore (7,8) che non per uno che avesse legato le sue due valenze ad uno stesso atomo p. es. di carbonio ( $\text{C}=\text{O}$ ). Il suo volume medio diventava così 12,2. È qui forse l'esistenza di

questo doppio legame che accresce il volume atomico? Del resto sarebbe forse più esatto di esprimere questo fatto dicendo che per esempio il gruppo  $C-O-$  ha il volume  $18,8=11 + 7,8$  ed il gruppo  $C=O$  il volume  $28,2=11 + 17,2$ . Lo stesso si potrebbe dire per le due forme di combinazione dello zolfo e per l'azoto che, stando ad alcune determinazioni di Ramsay, può, secondo la natura del gruppo che lo contiene, portare contributi variabili al volume intero molecolare. Jungfleisch, studiando i prodotti di sostituzione clorurati nella benzina fece vedere che il primo, terzo e quinto atomo di cloro, producono un aumento maggiore che non il secondo, quarto e sesto. Anche Vollmar per i prodotti di clorosostituzione dell'etane fece osservazioni simili. Thorpe nei suoi bellissimi lavori sui coefficienti di dilatazione dei liquidi, fece osservare delle variazioni nei volumi molecolari di idrocarburi isomeri, venendo così ad infirmare una delle conclusioni di H. Kopp. Anche F. D. Brown e Schroeder pubblicarono delle considerazioni ed esperimenti analoghi.

Era questo all'incirca lo stato di sviluppo delle nostre conoscenze sui rapporti tra i volumi molecolari e la costituzione delle sostanze da un lato, ed il possibile variare dei volumi atomici dall'altro, quando I. W. Brühl, pubblicò le sue importanti ricerche sulla relazione che passa tra la costituzione delle sostanze organiche ed il loro potere di trasmettere la luce.

Si può riassumere sommariamente i risultati di queste ricerche nelle proposizioni seguenti:

1. In sostanze isomere il punto di ebollizione, la densità e l'indice di rifrazione hanno un andamento analogo. Queste costanti diventano tanto più piccole, quanto più l'architettura della molecola devia dalla direzione normale e si ramifica, ed acquistano il valore maggiore in quell'isomero che è formato da una catena normale, interrotta di atomi di carbonio.

2. Tutte le costanti ottiche dei composti organici, (rifrazione atomica del carbonio, rifrazione molecolare ecc.) sono aumentate di un valore costante per ogni cosiddetto legame doppio che si trovi nella molecola.

3. Le proprietà ottiche delle sostanze trovano un riscontro esatto nelle proprietà termiche delle sostanze stesse. I valori espressi i calorici di combustione variano sempre parallelamente, e nello stesso senso, col variare delle costanti ottiche. E sia notato che ciò avviene principalmente anche per le sostanze contenenti dei legami doppi, le quali mostrano degli incrementi nelle costanti ottiche come anche nei calorici di combustione.

Vedendo questo intimo legame che esiste fra tutte le manifestazioni delle proprietà fisiche finora studiate, era ben naturale il pensiero che questo parallelismo non potesse fermarsi lì, ma che con ulteriori studi si avrebbe potuto costatare nuovi nessi tra le costanti fisiche di sostanze analoghe.

I capitoli che, tra gli altri, reclamavano l'operosità degli studiosi erano i volumi molecolari e la tenacità dei liquidi, misurabile dal tempo che mettono dati pesi di essi a percorrere un tubo capillare in date condizioni costanti. Queste ultime ricerche sono state intraprese dai sigoori Pribram e Handl, i quali ne ottennero già dei risultati degni di grande interesse,

Nell'altro campo di studio, quello cioè dei volumi molecolari, vi erano già alcuni indizi molto vaghi sul rapporto tra la costituzione ed il volume, giacchè come sopra dissi, Buff aveva emesso l'opinione che le sostanze non sature dovessero mostrare un incremento nel volume, ma non gli fu possibile di dare veruna prova concludente della sua asserzione. Più tardi Thorpe, basandosi, sopra i suoi esatissimi ma non abbastanza numerosi studi, fece vedere che tra gli idrocarburi isomeri e saturi della serie grassa, quello normale possedeva probabilmente un volume molecolare maggiore, di quello a catena ramificata. Anche H. Schroder fece delle osservazioni in questo senso, senza però poterle appoggiare mediante un materiale sperimentale.

Spinto da queste considerazioni mi proposi di radunare quante osservazioni mi sarebbe stato possibile, nella speranza di potere collo studio di queste, portare un piccolo contributo al compimento della vasta opera intrapresa dai chimici e che promette di dare alla scienza un metodo di investigazione fisica, non inferiore a quello chimico per riconoscere ciò che chiamiamo la costituzione dei corpi.

Il metodo fin qui seguito per la determinazione del peso specifico dei liquidi al loro punto di ebollizione riferito all'acqua a zero o a quattro gradi, è stato quello dilatometrico. Esso consiste nel determinare l'aumento che subisce un dato volume di liquido a zero, preso per unità, riscaldandosi da zero fino al punto di ebollizione. Si studiava questo accrescimento per un certo numero di temperature comprese tra zero ed il punto di ebollizione e partendo da questi dati, si calcolava il volume alla temperatura estrema voluta. Questo metodo è esatissimo alla condizione che le osservazioni siano fatte a un numero sufficiente di temperature diverse e che siano spinte possibilmente fino a poco distanza dai punti di ebollizione. Senza questa avvertenza il risultato potrebbe riescire erroneo, giac-

i coefficienti di dilatazione dei corpi spesso subiscono una notevole alterazione in prossimità delle temperature alle quali avviene un cambiamento di stato di aggregazione.

Questo metodo dilatometrico richiede degli apparecchi speciali assai costosi e oltre ai lunghissimi calcoli necessari per ogni sperimento, il tempo che consuma è tale, che molti giorni bastano appena per lo studio esatto di una sola sostanza. Se dunque si avesse voluto radunare un grande materiale sperimentale, seguendo la strada indicata, sarebbe certo trascorso qualche anno, prima che il numero dei risultati raccolti fosse stato tale, da permettere di tirarne qualche conclusione di generale importanza.

Per queste ragioni io mi adoperai a cercare un metodo per la determinazione diretta dei pesi specifici dei liquidi al loro punto di ebollizione, che pure essendo di facile e brevissima esecuzione, non fosse però per nulla meno esatto del metodo antico. L'apparecchio immaginato per questo scopo ha la forma di un piccolo dilatometro, esso, come anche il modo di adoperarlo furono già descritti in questo Giornale (1) di modo che posso passare oltre senza ripeterne la descrizione. Solo vorrei aggiungere che dopo avere eseguito con questo metodo assai più di 200 determinazioni, posso assicurare che la precisione della quale si è mostrato suscettibile, ha oltrepassato tutte le mie aspettative. Ho determinato il volume molecolare di moltissime sostanze che erano già state studiate da Kopp o da Pierre o da Thorpe e sempre i miei risultati combinano esattamente con quelli di quei scienziati. Accanto ai miei risultati porrò sempre come termine di confronto, i risultati ottenuti da questi o da altri sperimentatori, dimostrando così che, essendo confrontabili i loro ed i miei numeri, potrò, con piena sicurezza, fare uso anche delle determinazioni loro, partendo sopra sostanze da me non studiate, quando, in ultimo, per la via dei confronti cercherò di rinvenire le relazioni che passano tra i volumi specifici e la costituzione molecolare.

Per ottenere dei risultati esatti, era naturalmente di prima importanza di possedere tutte le sostanze in istato di perfetta purezza. Ho dunque adoperato la massima cura nella loro purificazione, e nella grande maggioranza dei casi, credo di essere riuscito ad avere degli esemplari inappuntabili. Siccome è a così dire impossibile di conseguire una separazione netta di due o più sostanze liquide mediante la distillazione frazionata, ho evitato assolutamente di ser-

(1) *Gazzetta Chimica* XI, 1881, p. 517.



virtuosa e lavorando per sintesi ho cercato di mettermi sempre in condizioni tali, che oltre alla sostanza desiderata non se ne potesse formare nessun'altra, che si fosse dovuta eliminare per distillazione.

Ho fatto però un'eccezione per l'etere il quale spesso fu adoperato come solvente per liquidi, purchè questi non bollissero a una temperatura inferiore a 150-160 gradi, dimodochè risultava facile una completa separazione. ■

Quel che ho detto si riferisce specialmente agli idrocarburi i quali tutti, salvo due o tre eccezioni, mi sono preparati da me. Non pochi prodotti mi furono spediti in istato di assoluta purezza dalla rinomata fabbrica Kahlbaum di Berlino. Il direttore di questa ebbe la grande cortesia di fare ridistillare per me tutti i prodotti desiderati e di non mandarmi che campioni di un punto di ebollizione assai costante. Molte sostanze purissime mi furono inviate dal Signor I. W. Brühl, professore a Lemberg, il quale con squisita gentilezza, mise a mia disposizione il grande materiale, raccolto per i suoi studi sulle proprietà ottiche delle combinazioni del carbonio. A questi dunque come anche al signor O. Jacobsen, professore a Rostock, che gentilmente volle favorirmi alcuni campioni di xileni, io esprimo la mia viva riconoscenza.

Per assicurarmi della purezza delle mie sostanze ho creduto di dovermi attenere al metodo seguito dal Thorpe, il quale preferisce di determinare la densità del vapore dei suoi composti, piuttosto che sottoporli alla analisi organica. Se questo procedere era indicato per Thorpe, lo era certamente molto di più ancora per me, giacchè lavorando io molto con idrocarburi, una combustione non mi avrebbe fornito nessun criterio della purezza delle mie sostanze. Infatti un dato idrocarburo potrebbe essere mescolato con più del 20 o del 30 per cento di un suo omologo inferiore o superiore senza che questo influisse sensibilmente sui risultati dell'analisi.

La densità del vapore invece è un criterio finissimo per scoprire anche quantità relativamente piccole di prodotti estranei misti a quello principale.

Il metodo usato per queste determinazioni è stato quello comodissimo di V. Meyer, per spostamento di aria. I liquidi usati per il riscaldamento dell'apparecchio erano, secondo i casi, acqua, xilene, camol grezzo, bollente tra 160-166°, e benzoato d'etile.

I punti di ebollizione indicati in questa memoria sono tutti, senza eccezione, determinati immergendo tutta la colonna del mercurio nei vapori delle sostanze. A questo scopo mi sono servito di

una serie di 4 termometri esattissimi calibrati, tre dei quali sono divisi in quinti di grado, ogni quinto lungo 2 millimetri, dimodochè era facile apprezzare il decimo e anche il ventesimo di grado. I 4 termometri erano frazionati come segue :

1)  $0^{\circ}$ — $50^{\circ}$  2)  $50^{\circ}$ — $100^{\circ}$  3)  $100^{\circ}$ — $150^{\circ}$  4)  $100^{\circ}$ — $250^{\circ}$  diviso in  $1\frac{1}{2}$  gradi.

Ripetutamente furono verificati i punti fissi di questi istrumenti e sempre trovati sufficientemente esatti, almeno non si osservarono variazioni che potessero essere superiori a un quarantesimo o tutt'al più a un trentesimo di grado. Le indicazioni barometriche s' intendono tutte ridotte a zero. Non ho corretti i punti di ebollizione per la differenza tra l' altezza barometrica osservata e quella normale essendo assai piccola l' influenza di queste variazioni sul risultato finale: si vedrà che in generale i miei punti di ebollizione coincidono assai bene con quelli osservati da Kopp, Regnault, Thorpe ed altri. Non così con quelli di Pierre, il quale in moltissimi casi trova dei punti di ebollizione troppo elevati di parecchi gradi e conseguentemente dalle sue osservazioni risulta un volume molecolare un poco troppo grande. La causa di questo fatto, già osservato da Thorpe, è che Pierre determinava i suoi punti di ebollizione, immergendo il bulbo del termometro nel liquido bollente stesso e non nei vapori di questo. Circostanza che, anche secondo la natura del recipiente, può alterare assai l' indicazione termometrica.

In questi casi di divergenza di punti di ebollizione e di volume molecolare, basta spesso di calcolare colla formola dei volumi data da Pierre, quale sarebbe la densità del liquido al punto di ebollizione corretto per trovare dei risultati concordanti con quelli degli altri sperimentatori.

Per gli idrocarburi ho aggiunto alle altre indicazioni quella del coefficiente medio di dilatazione cubica per ogni grado, tra la temperatura dell' ambiente (temperatura dell' acqua nel condotto del laboratorio), ed il punto di ebollizione. La formola adoperata per il calcolo è la seguente:

$$\Delta t = \frac{d - d'}{d'(t' - t)}$$

$d$  = peso specifico alla temperatura dell' ambiente;  $d'$  = peso specifico al punto d' ebollizione;  $t$  = temperatura dell' ambiente;  $t'$  = temperatura dell' ebollizione.

Nel riferire le singole determinazioni darò i valori intermedi più importanti del calcolo che possono servire a ricalcare il risultato finale. A questi valori assegnerò i simboli seguenti:

$V_4$  = Volume reale (ridotto a 4 gradi) occupato dal peso  $P$  di liquido alla temperatura di ebollizione  $t^\circ$ . Lo stesso simbolo indica pure il peso in grammi di un egual volume d'acqua a 4 gradi.

$P$  = Peso del liquido nella boccetta, corretto per il peso dell'aria spostata.

$D_4^t$  = Peso specifico del liquido al suo punto di ebollizione  $t^\circ$  riferito all'acqua a 4 gradi.

$\frac{M}{D}$  = Volume molecolare ossia il peso molecolare del liquido, diviso per il suo peso specifico al proprio punto di ebollizione.

È indispensabile di impiegare i pesi atomici esatti di Stass

$C = 11,97$   $Cl = 35,37$   $O = 15,96$   $S = 31,98$   $N = 14,01$

per computare i pesi molecolari delle sostanze, giacchè nel maggior numero dei casi le differenze portate dall'uso dei pesi atomici ordinari salgono a più di 2 unità della prima decimale del volume molecolare. I risultati qui citati di altri sperimentatori che impiegavano altri pesi atomici sono corretti e ridotti ai pesi atomici di Stass.

#### MATERIALE SPERIMENTALE

1) *Acqua*. p. eboll.  $100,3^\circ$   $B_0 = 768,1$  mm.

	I.	II.
$V_4$	= 7,6936 cm.	7,6306 cm.
$P$	= 7,3714 gr.	7,6460 gr
$D_4^{100,3}$	= 0,9587	0,9583
$\frac{M}{D}$	= 18,73	18,73

Dalle tavole di Rossetti si rileva :

$$D_4^{100} = 0,95865$$

2) *Pentane secondario*:  $C_5H_{12}$  — Estratto dall'amilene del commercio, polimerizzando tutto l'amilene prima con acido solforico a metà acqua, indi trattando il residuo più volte coll'acido concentrato, finchè questo non si colorava più. Il residuo lavato bollente tra  $30-32$  gradi fu riscaldato in un tubo chiuso a  $130$  circa con un grande eccesso di sodio metallico. Punto d'ebollizione  $30,5^\circ-31,5^\circ$ .  $B_0 = 860,3$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6455	7,6476
$P$	= 4,6885	4,6900
$D_4^{30,5}$	= 0,6132	0,6132
$\frac{M}{D}$	= 117,17	117,17

Densità di vapore:  $S=0,0653$   $V=21,5$  cm.  $t=13,3$   $B_0=757,7$

	trovato	calcolato
$d =$	2,50	2,48

Peso specifico a  $13,7^\circ$  gradi:  $D_4^{13,7}=0,6282$

$$\Delta_{30,5}^{13,7}=0,001414$$

3) *Esane normale*:  $C_6H_{14}$ . — Ottenuto per l'azione del sodio metallico sul bromuro propilico normale purissimo. 500 grammi ne diedero 110 gr. bollenti tra  $68-68,8$ . Inchiusi in tubi con sodio metallico e riscaldati a 150 circa per più ore, si trova

punto d'ebollizione  $68,6-68,7$   $B_0=757,16$

	I	II
$V_4 =$	7,6632	7,6441
$P =$	4,7065	4,6959
$D_4^{68,6} =$	0,6142	0,6143
$\frac{M}{D} =$	139,72	139,70

Densità di vapore:  $S=0,0314$ ,  $V=8,4$  c.m.,  $t=11,3^\circ$   $B_0=755,3$

	trovato	calcolato
$d =$	3,06	2,99

Peso specifico a  $10,8^\circ$  gradi:  $D_4^{10,8} = 0,6681$ .

$$\Delta_{68,8}^{10,8} = 0,001520$$

4) *Octane secondario—Diisobutile*:  $C_8H_{18}$ . — Da 400 gr. di bromuro isobutilico purissimo col sodio metallico si ottennero 75 gr. di prodotto bollente tra meno di  $3$  gradi. Riscaldati come sopra in tubi chiusi con sodio se ne ottenne 60 grammi bollenti  $107,8-107,9^\circ$   $B_0=751,4$ .

	I.	II.
$V_4 =$	7,6779	7,6779
$P =$	4,7343	4,7353
$D_4^{107,8} =$	0,6166	0,6167
$\frac{M}{D} =$	184,49	184,46

Kopp trova 184,50. Thorpe 184,83.

Densità di vapore:  $S=0,0358$   $V=7,5$  cm.  $t=12$   $B_0=753,9$

	trovato	calcolato
$d =$	3,94	3,94

Peso specifico a  $12,1$  gradi:  $D_4^{12,1} = 0,7001$

$$\Delta_{107,8}^{12,1} = 0,001415$$

5) *Decane secondario—Diisoamile*:  $C_{10}H_{22}$ . — Dall'alcool amilico bollente a 128-130° puro si preparò il bromuro d'amile e da questo col sodio l'idrocarburo. Purificato come sopra, bolle tra 159,4-159,6  $B_0=751,9$ . Rendita quasi teorica.

	I.	II.
$V_4$	= 7,6844	7,6791
$P$	= 4,7079	4,7040
$D_4^{159,4}$	= 0,6126	0,6126
$\frac{M}{D}$	= 231,31	231,31

Densità di vapore:  $S=0,0336$   $V=5,6$  c.m.  $t=12,0$   $B_0=755,9$

	trovato	calcolato
$d$	= 4,93	4,908

Peso specifico a 9,8° gradi:  $D_4^{9,8}=0,7358$

$$\Delta_{159,4}^{9,8}=0,001344.$$

6) *Amilene*:  $C_5H_{10}$  = Questo prodotto contiene sempre del pentane secondario in piccola quantità. Ho fatto il possibile per liberarlo quanto ho potuto da questa mescolanza, operando sopra 1 Kilo di prodotto purissimo di Kahlbaum alla volta, ed impiegando dei deflemmatori di circa mezzo metro di altezza. Credo di essere riuscito a ottenere un prodotto unico ma non potrei asserirlo con perfetta sicurezza. Circa 600 gr. bollivano tra 35,2-36,6  $B_0=749,0$

Prima porzione: circa 400 gr. 36°-36,6.

	I.	II.
$V_4$	= 7,6774	7,6685
$P$	= 4,8738	4,8750
$D_4^{36,3}$	= 0,6356	0,6357
$\frac{M}{D}$	= 109,89	109,88

Seconda porzione circa gr. 200, 35,2-36°

	III
$V_4$	= 7,6593
$P$	= 4,8570
$D_4^{35,6}$	= 0,6340
$\frac{M}{D}$	= 110,01.

Essendo piccole le differenze credo di potere prendere come valore definitivo, la media dei due trovati

$$\frac{M}{D} = 109,95$$

Densità di vapore:  $S=0,0594$ .  $V=19,8$   $t=13,4$   $B_0=757,8$

	trovato	calcolato
$d =$	2,47	2,42

Peso specifico a 9,9 gradi:  $D_4^{9,9} = 0,6617$

$$\Delta_{36,4}^{9,9} = 0,001594$$

7) *Caprilene*:  $C_8H_{16}$ .— Avuto da Kahlbau. Bolliva costante tra 122,5-123,9, dopo trattato con calce viva arroventata di fresco e con sodio bolle costante tra 123,3-123,5,  $B_0=749,8$ .

	I.	II.
$V_4 =$	7,6471	7,6493
$P =$	4,8227	4,8237
$D_2^{123,4} =$	0,6306	0,6306
$\frac{M}{D} =$	177,22	177,22

Densità di vapore:  $S=0,0415$   $V=9,1$   $t=18,2$   $B_0=753,2$

	trovato	calcolato
$d =$	3,87	3,87,

Peso specifico a 9,9 gradi.  $D_4^{9,9} = 0,7294$

$$\Delta_{123,4}^{9,9} = 0,001380$$

8) *Diamilene*:  $C_{10}H_{20}$ .— Dall'amilene puro trattandolo a freddo con acido solforico a metà acqua. Lavato, seccato e trattato con sodio in tubi chiusi bolle tutto tra 156-156,3  $B_0=757,4$

	I.	II.	III.
$V_4 =$	7,6988	7,6998	7,7170
$P =$	5,0900	5,0910	5,1050
$D_4^{156} =$	0,6611	0,6611	0,6615
$\frac{M}{D} =$	211,31	211,31	211,18

L'ultima determinazione si riferisce ad un'altra preparazione che diede un prodotto bollente tra 155,5-155,7  $B_0=753,6$  credo più puro il primo che aveva anche in quantità molto maggiore.

Densità di vapore del primo:  $S=0,0383$   $V=6,5$  cm.  $t=13,4$   $B_0=757,8$

	trovato	calcolato
$d =$	4,86	4,84

Peza specifico a 10 gradi:  $D_4^{10} = 0,7789$

$$\Delta_{156}^{10} = 0,00121$$

9) *Diallile*:  $C_6H_{10}$ .— Dall'ioduro di allile, (esente di ioduro di isopropile) con sodio metallico. Rendita a così dire teorica. Riscaldato per una notte a  $150^\circ$  con eccesso di sodio in tubi chiusi, bolle costantemente a  $59,3^\circ$   $B_0 = 769,8$ .

	I.	II.
$V_4$	$= 7,6446$	$7,6393$
$P$	$= 4,9715$	$4,9685$
$D_4^{59,3}$	$= 0,6503$	$0,6503$
$\frac{M}{D}$	$= 125,82$	$125,82$

Densità di vapore;  $S = 0,0355$   $V = 10,3$  cm.  $t = 11,8$   $B_0 = 753,9$ .

	trovato	calcolato
$d$	$= 2,84$	$2,84$

Peso specifico a  $11,9$  gradi:  $D_4^{11,9} = 0,6983$

$$\Delta_4^{11,9} = 0,001557$$

10) *Benzina*:  $C_6H_6$ . Benzina cristallizzabile venne ripurificata per 2 cristallizzazioni successive e bollita a lungo sul sodio metallico. Punto di eboll.  $80,1^\circ$   $B_0 = 763,5$ .

	I.	II.
$V_4$	$= 7,6405$	$7,6608$
$P$	$= 6,1978$	$6,2140$
$D_4^{80,1}$	$= 0,8111$	$0,8111$
$\frac{M}{D}$	$= 95,94$	$95,94$

Kopp . . . . trova 95,94      Pisati e Paternò trovano 95,94

Longuinine      ,      95,98      Andrieenz . . . . ,      95,90

Densità di vapore:  $S = 0,0433$   $V = 13,1$  cm.  $t = 13,0$   $B_0 = 752,9$

	trovato	calcolato
$d$	$= 2,74$	$2,70$

Peso specifico a  $14,2$  gradi:  $D_4^{14,2} = 0,8889$

$$\Delta_{30,4}^{14,2} = 0,00136.$$

11) *Toluene*:  $C_7H_8$ . Toluol purissimo di Kahlbaum fu ballito a lungo sul sodio. Quasi tutta la massa passò a  $109,2^\circ$   $B_0 = 763,1$ .

	I.	II.	III.
$V_4$	$= 7,6874$	$7,6675$	$7,6736$
$P$	$= 5,9818$	$5,9659$	$5,9703$
$D_4^{109,2}$	$= 0,7781$	$0,77807$	$0,7780$
$\frac{M}{D}$	$= 117,96$	$117,97$	$117,98$

Densità di vapore:  $S=0,0424$   $V=11,0$  cm.  $t=13,2$   $B_0=753,2$

	trovato	calcolato
$d =$	3,20	3,19

Peso specifico a  $13,1$  gradi:  $D_4^{13,1} = 0,8708$

$$\Delta_{100,2}^{13,1} = 0,001242.$$

12) *Xileni*:  $C_8H_{10}$ . a) Metaxilene 1,3, purissimo preparato ed analizzato dal professore Jacobsen di Rostock, trattato con sodio bolle costante a  $139,2$   $B_0=759,2$ .

	I.	II.	III
$V_4 =$	7,7057	7,6822	7,6534
$P =$	5,8355	5,8171	5,7945
$D_4^{139,2} =$	0,7572	0,7572	0,7571
$\frac{M}{D} =$	139,67	139,67	139,69

Densità di vapore:  $S=0,0449$   $V=10,1$  cm.  $t=12,6$   $B_0=753,2$

	trovato	calcolato
$d =$	3,68	3,67

Peso apacifico a  $12,3$  gradi:  $D_4^{12,3} = 0,8715$

$$\Delta_{130,2}^{12,3} = 0,001189$$

b) Campione di Xilene (1 kilo) bollente quasi tutto tra  $139-140$ , perciò quasi tutto Metaxilene. 500 gr. ne bollivano tra  $139-139,4$   $B_0=753,0$ .

$$\begin{aligned} V_4 &= 7,6724 \\ P &= 5,8060 \\ D_4^{139} &= 0,7567 \\ \frac{M}{D} &= 139,76 \end{aligned}$$

c) Campione di Xilene (1 kilo) bollente tutto tra  $141-143^\circ$  quasi tutta la massa tra  $141-141,4^\circ$ .  $B_0=742,8$  È dunque quasi tutto ortoxilene:

$$\begin{aligned} V_4 &= 7,6757 \\ P &= 5,8035 \\ D_4^{141} &= 0,7559 \\ \frac{M}{D} &= 139,91 \end{aligned}$$

13) *Etilbenzina*:  $C_8H_{10}$ .—Dalla bromobenzina con ioduro d'etile, etere assoluto e sodio. Distillato sul sodio bolle costantemente tra  $135,7-135,9$   $B_0=758,5$



	I.	II.
$V_4$	= 7,6686	7,6653
$P$	= 5,8373	5,8355
$D_4^{135,8}$	= 0,7611	0,7612
$\frac{M}{D}$	= 138,95	138,93

Densità di vapore:  $S=0,0439$   $V=9,9$   $t=12,8$   $B_0=755,9$

	trovato	calcolato
$d$	= 3,65	3,66

Peso specifico a 9,9 gradi:  $D_4^{9,9} = 0,8760$

$$\Delta_{135,8}^{9,9} = 0,00129$$

14) *Stirol—Etilenbenzina*:  $C_6H_5-CH=CH_2$ .—Secondo Fittig, dall'acido idroiodocinnamico. Rendita buonissima ed il prodotto è subito puro. Bolle costante tra  $143-144^\circ$   $B_0=757,2$ .

Ma ad ogni distillazione una piccola parte si polimerizza. Lo stesso avviene durante la determinazione del peso specifico al punto di ebollizione. Il risultato ottenuto è dunque solo approssimativo e lo do come tale.

$V_4$	= 7,7195
$P$	= 6,1190
$D_4^{143}$	= 0,7926
$\frac{M}{D}$	= 130,91

15) *Propilbenzina normale*:  $C_6H_5-C_3H_7$ .—Dalla bromobenzina, bromuro propilico, sodio ed etere anidro. Rendita eccellente. L'idrocarburo bollito sul sodio e poi inchiuso in tubi come sopra, bolle circa tutto a  $158,5^\circ$   $B_0=751,6$

	I.	II.
$V_4$	= 7,66515	7,7494
$P$	= 5,6715	5,7345
$D_4^{158,5}$	= 0,7399	0,7399
$\frac{M}{D}$	= 161,82	161,82

Densità di vapore:  $S=0,0434$   $V=8,6$  cm.  $t=11,8$   $B_0=755,9$

	trovato	calcolato
$d$	= 4,14	4,14

Peso specifico a 9,8 gradi:  $D_4^{9,8} = 0,8702$

$$\Delta_{158,5}^{9,8} = 0,001184$$

16) *Paraetiltoluene*:  $C_6H_4\overset{CH_3}{C_6H_5}$  1,4. Dal parabromotoluene, ioduro etilico e sodio. Bollito a lungo sul sodio metallico bolle quasi tutto tra 161,9-162,1  $B_0=756,8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7220	7,7252
$P$	= 5.7090	5,7125
$D_4^{162}$	= 0,7393	0,7394
$\frac{M}{D}$	= 161,95	161.93

Densità di vapore:  $S=0,0449$   $V=9$  cm.  $t=12,3$   $B_0=755,8$

	trovato	calcolato
$d$	= 4,11	4,14

Peso specifico a 11,3 gradi:  $D_4^{11,3}=0,8694$

$$\Delta_{162}^{11,3}=0,001165$$

17) *Mesitilene*:  $C_6H_3(CH_3)_3$ .—Preparato da Kahlbaum dall'acetone con acido solforico. Dopo ebollizione sul sodio bolle quasi tutto a 164,5°  $B_0=759,2$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6857	7,6644
$P$	= 5,6661	5,6503
$D_4^{164,5}$	= 0,7372	0,7372
$\frac{M}{D}$	= 162,41	162,41

Densità di vapore:  $S=0,0439$   $V=8,7$  cm.  $t=11,5$   $B_0=756,3$

	trovato	calcolato
$d$	= 4,14	4,14

Peso specifico a 9,8 gradi:  $D_4^{9,8}=0,8694$

$$\Delta_{164,5}^{9,8}=0,001159$$

18) *Cimene*:  $C_6H_4\overset{CH_3}{C_3H_7}$  1,4.—Dalla canfora, bollito a lungo sul sodio metallico a più riprese. Passa quasi tutta la quantità tra 175,4-175,5  $B_0=749,5$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6944	7,6906
$P$	= 5,5769	5.5747
$D_4^{175,4}$	= 0,7248	0,7248
$\frac{M}{D}$	= 184,46	184,46

Pisati e Paternò trovano = 184,38

Kopp trova . . . . . = 183,5

Densità di vapore:  $S=0,0425$   $V=7,5$  cm.  $t=11,5$   $B_0=756,3$

	trovato	calcolato
$d =$	4,63	4,65

Peso specifico a 9,8 gradi:  $D_4^{9,8}=0,864$

$\Delta_4^{9,8}=0,001159$

19) *Terpene di trementina*:  $C_{10}H_{16}$ .—Olio etereo di trementina distillato più volte sul sodio, bolle costantemente a  $156,1^\circ$   $B_0=766,3$

	I.	II.
$V_4 =$	7,6732	7,6711
$P =$	5,6943	5,6939
$D_4^{156,1} =$	0,7421	0,7422
$M$		
$D =$	182,83	182,83

Densità di vapore:  $S=0,0424$   $V=7,5$  cm.  $t=12,3$   $B_0=755,8$ .

	trovato	calcolato
$d =$	4,66	4,70

20) *Carvene*  $C_{10}H_{16}$ .—Dall'olio di *Carum Carvi* estratto prima con solfoidrato ammonico alcoolico, per eliminare tutto il carvol, indi con acido solforico diluito. Dopo lavato colla soda, disseccato e distillato più volte sul sodio metallico, quasi tutta la massa bolle a  $176,5^\circ$   $B_0=753,7$ .

	I.	II.	III.
$V_4 =$	7,6917	7,7184	7,6746
$P =$	5,4861	5,5057	5,4700
$D_4^{186,5} =$	0,7132	0,7133	0,7127
$M$			
$D =$	190,26	190,24	190,40

Densità di vapore:  $S=0,0394$   $V=6,9$  cm.  $t=12,2$   $B_0=755,8$ .

	trovato	calcolato
$d =$	4,70	4,70

Peso specifico a 9,8 gradi:  $D_4^{9,8}=0,8530$

$\Delta_{176,5}^{9,8}=0,00118$

21) *Cloroformio*  $CHCl_3$ .—Ottenuto per decomposizione del cloradio. Disseccato bolle costantemente a  $60,9$   $B_0=754,3$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,7238	7,6460
$P$	= 10,8762	10,7676
$D_4^{60,9}$	= 1,4081	1,4081
$\frac{M}{D}$	= 84,56	84,56

Thorpe trova 84,52

Pierre „ 84,63

Densità di vapore:  $S=0,0734$   $V=14,7$  cm.  $t=11,6$   $B_0=764,3$

	trovato	calcolato
$d$	= 4,12	4,12

Peso specifico a 11,3 gradi:  $D_4^{11,8}=1,5039$

$$\Delta_{60,9}^{11,8}=0,00138$$

22) *Tetracoloro di carbonio*  $\text{CCl}_4$  — Ottenuto da Kahlbaum. Dopo disseccata, quasi tutta la quantità passa tra  $75,6$ - $75,7^\circ$   $B_0=753,7$

$$V_4 = 7,6856$$

$$P = 11,3763$$

$$D_4^{75,6} = 1,4802$$

$$\frac{M}{D} = 103,66$$

Thorpe trova 103,68

Pierre „ 103,68

Densità di vapore:  $S=0,0746$   $V=11,6$  cm.  $t=11,9$   $B_0=755,2$

	trovato	calcolato
$d$	= 5,29	5,31

Peso specifico a  $9,5^\circ$  gradi:  $D_4^{9,5}=1,6084$

$$\Delta_{75,6}^{9,5}=0,001310$$

23) *Cloruro di etilene*  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ . — Di Kahlbaum. dopo disseccamento bolle costante a  $83,3^\circ$   $B_0=749,0$

$$V_4 = 7,6552$$

$$P = 8,8620$$

$$D_4^{83,3} = 1,1576$$

$$\frac{M}{D} = 85,24$$

Thorpe trova 85,34

Pierre „ 85,45

Densità di vapore:  $S=0,0587$   $V=14,2$  cm.  $t=12,5$   $B_0=752,9$

	trovato	calcolato
$d$	= 3,42	3,42

Peso specifico a 9,8 gradi :  $D_4^{9,8} = 1,2656$   
 $\Delta_{83,3}^{9,8} = 0,001269$

24) *Cloruro di etilidene*  $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$ .—Ho avuto due campioni preparati da Kahlbaum per l'azione del pentacloruro di fosforo sulla paraldeide. Bollivano tutti due circa alla stessa temperatura. Il primo che credo fosse il più puro bolle a 56,7-56,9  $B_0 = 749,1$

	I.	II.
$V_4$	7,6823	7,6666
$P$	8,5596	8,5430
$D_4^{56,7}$	1,1142	1,1143
$\frac{M}{D}$	88,56	88,55

mentre Thorpe trova il punto di ebollizione 59,9 ed il volume molecolare 88,96. È questo il maggior distacco tra i nostri risultati.

Il secondo campione bolle meno costante del primo ma all'incirca alla stessa temperatura cioè 56,5-57°

	I.	II.
$V_4$	7,6880	7,6421
$P$	8,5750	8,5255
$D_4^{56,5}$	1,1154	1,1157
$\frac{M}{D}$	88,46	88,44

I risultati seguenti si riferiscono alla prima porzione.

Densità di vapore :  $S = 0,0504$   $V = 12,2$  cm.  $t = 12,5$   $B_0 = 752,9$

	trovato	calcolato
$d$	3,42	3,42

Peso specifico a 9,8 gradi :  $D_4^{9,8} = 1,1895$

Thorpe a 10,05 gradi trova  $= 1,1897$

$$\Delta_{56,7}^{9,8} = 0,001438$$

25) *Tricloroetano asimmetrico*  $\text{CH}_2\text{Cl—CHCl}_2$ .—Preparato da Kahlbaum. Secco bolle circa tutto tra 113,5-114°  $B_0 = 753,2$

	I.	II.	III.
$V_4$	7,6861	7,6659	7,6626
$P$	9,9483	9,9245	9,9225
$D_4^{113,5}$	1,2943	1,2946	1,2947
$\frac{M}{D}$	102,79	102,77	102,76

Densità di vapore :  $S = 0,0710$   $V = 12,5$   $t = 11,5$   $B_0 = 756,3$

	trovato	calcolato
$d$	4,66	460

Peso specifico a 9,4° gradi.  $D_4^{9,4} = 1,4577$

$$\Delta_{112,5}^{9,4} = 0,00121$$

26) *Percloroetilene*:  $\text{CCl}_2 - \text{CCl}_2$ .—Di Kalhbaum, ma sebbene ne possedessi una quantità relativamente grande non vi potci osservare un punto di ebollizione perfettamente fisso.

Bolle tra 120-121°  $B_0 = 755,7$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6925	7,6925
$P$	= 11,1420	11,1461
$D_4^{120}$	= 1,4434	1,4489
$\frac{M}{D}$	= 114,21	114,16

Tenendo questa sostanza a bollire per un certo tempo ho osservato che aumenta continuamente di peso. Forse assorbe ossigeno.

Densità di vapore:  $S = 0,0864$   $V = 12,5$   $t = 12,2$   $B_0 = 755, 2$ .

	trovato	calcolato
$d$	= 5,70	5,72

Peso specifico a 9,4 gradi:  $D_4^{9,4} = 1,6312$

$$\Delta_{120}^{9,4} = 0,001147$$

27) *Cloruro di propile*:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ .—Porzione studiata ed analizzata dal signor Brühl. Ridistillata passa completamente a 46 gradi  $B_0 = 753,4$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6780	7,6780
$P$	= 6,5735	6,5780
$D_4^{46}$	= 0,8561	0,8561
$\frac{M}{D}$	= 91,48	91,43

28) *Cloruro di allile*:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ .—Porzione analizzata dal signor Brühl

Passa completamente tra 44,8-45°  $B_0 = 756,2$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6471	7,6537
$P$	= 6,6471	6,6537
$D_4^{44,8}$	= 0,9055	0,9058
$\frac{M}{D}$	= 84,24	84,21

29) *Clorobenzina*:  $C_6H_5Cl$ .—Porzione analizzata dal signor Brühl.  
Punto di ebollizione 132-132,1  $B_0=762,8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7031	7,6999
$P$	= 7,5625	7,5600
$D_4^{132}$	= 0,9817	0,9818
$\frac{M}{D}$	= 114,28	114,27

30) *Clorotoluene*:  $C_6H_4\frac{CH_3}{Cl}$  1,4.—Miscuglio di poco orto- con moltissimo para-prodotto. Preparato da Kalilbaum. Bolle a 159,8-160,5  $B_0=760,8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6803	7,7017
$P$	= 7,1820	7,2021
$D_4^{159,8}$	= 0,9851	0,9851
$\frac{M}{D}$	= 134,91	134,91

Densità di vapore:  $S=0,0672$   $V=10,0$   $t=12,0$   $B_0=755,9$   
trovato calcolato

$d = 4,39$  4,36

31) *Epilcloridrina*:  $C_3H_5OCl$ .—Preparata in grande quantità secondo il metodo di Berthelot modificato da Reboul. Trattiene e scioglie acqua con grande tenacità. Dopo una serie di trattamenti colla calce e col cloruro di calcio bolliva costante tra 115,8-115,9  $B_0=758,0$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7383	7,7309
$P$	= 8,2014	8,1856
$D_4^{115,8}$	= 1,0598	1,0588
$\frac{M}{D}$	= 87,03	87,11

Thorpe trova invece 87,29

Densità di vapore:  $S=0,0805$   $V=20,6$   $t=15,5$   $B_0=722,3$

trovato calcolato  
 $d = 3,21$  3,19

32) *Cloruro di benzile*:  $C_6H_5CH_2Cl$ .—Ottenuto per distillazione di 1 kilo di prodotto puro del commercio. I due terzi passarono tra 175-175,2  $B_0=769,3$ . Era perciò purissimo.

	I.	II.
$V_4$	= 7,7328	7,7339
$P$	= 7,3101	5,3099
$D_4^{17,5}$	= 0,9453	0,9452
$\frac{M}{D}$	= 133,43	133,47

33) *Alcool metilico*:  $\text{CH}_3\text{OH}$ .—Avverto che alcuni degli alcoli ed eteri che seguono non sono stati analizzati nè determinata la densità di vapore. Tutti questi prodotti li debbo alla gentilezza del signor A. Bannow, Direttore della fabbrica di Kahlbaum, e sono di una purezza così perfetta come non saremmo mai capaci di conseguirla lavorando in laboratorio su quantità ristrette.

L'alcool metilico già puro venne trattato con bisolfito sodico per eliminare tutto l'acetone che vi potesse essere, lavato e disseccato poi colla calce viva di fresco arroventata. Nell'apparecchio distillatorio finale gli fu aggiunto un pezzettino di sodio metallico e distillato subito. Bolle perfettamente costante a  $64,8^\circ$   $B_0=763$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6530	7,6520
$P$	= 5,7315	5,7320
$D_4^{61,8}$	= 0,7475	0,7477
$\frac{M}{D}$	= 42,71	42,70

Kopp trova 42,1. Pierre: 42,37, Ma credo probabile che i loro preparati dovessero contenere acetone, del quale in allora male si sapeva liberare l'alcool.

34) *Alcool etilico*:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .—Fornito da Kahlbaum al  $99,3/4\%$  e fu reso perfettamente anidro distillandolo sopra un pezzetto di sodio, come sopra. Punto di ebollizione costante  $78,2$   $B_0=762,7$

	I	II
$V_4$	= 7,6796	7,6786
$P$	= 5,6686	5,6685
$D_4^{78,2}$	= 0,7381	0,7382
$\frac{M}{D}$	= 62,18	62,17

Un altro campione che mi ero preparato dall'alcool comune mediante la calce, bolliva a  $78,3$   $B_0=756,9$ . Lo credo meno perfetto del primo.



	I.	II.
$V_4$	= 7,6608	7,6534
P	= 5,6705	5,6675
$D_4^{78,3}$	= 0,7402	0,7405
$\frac{M}{D}$	= 62,00	61,98
Kopp . . . . .	trova 62,00	
Pierre. . . . .	• 61,57	

35) *Alcool propilico normale*:  $C_3H_7OH$ .—Fornito da Kahlbaum allo stato purissimo. Ne ebbi 1 kilo bollente tra 97-97,3. Quasi tutto però a 97,1°  $B_0=751-4$ . (Era stato trattato con sodio metallico).

	I.	II.	III
$V_4$	= 7,6794	7,6784	7,6762
P	= 5,6555	5,6545	5,6556
$D_4^{97,1}$	= 0,7365	0,7366	0,7367
$\frac{M}{D}$	= 81,29	81,28	81,27

Pierre trova: 81,34

36) *Alcool isopropilico*:  $C_3H_7OH$ .—Di Kahlbaum. Trattato prima colla calce viva poi col sodio. Bolle a 81,3°  $B_0=763,3$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6714	7,6724
P	= 5,6875	5,6890
$D_4^{81,3}$	= 0,7413	0,7414
$\frac{M}{D}$	= 80,76	80,75

37) *Alcool butilico normale*:  $C_4H_9OH$ .—Porzione preparata dal signor A. Fitz ed analizzata dal signor Brühl. Bolle a 116,7-116,8°  $B_0=747,8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7199	7,7305
P	= 5,6115	5,6205
$D_4^{116,7}$	= 0,7269	0,7270
$\frac{M}{D}$	= 101,58	101,57

38) *Alcool isobutilico*:  $C_4H_9OH$ .—Un kilo fornito da Kahlbaum passava tutto tra 106,4 e 107,2. Trattata prima con calce poi con sodio quasi tutto si raccolse tra 106,6-106,8°  $B_0=763,2$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6917	7,6917
$P$	= 5,5884	5,5880
$D_4^{106,6}$	= 0,7265	0,7265
$\frac{M}{D}$	= 101,63	101,63

Pierre trova: 101,99

39) *Alcool allilico*:  $C_3H_5OH$ .—Di Kahlbaum. Fu trattato 4 volte colla calce arroventata di fresco per levare ogni traccia di acqua. Bolle a  $96.4-96.5^\circ$   $B_0=753,3$

$V_4$	= 7,6790
$P$	= 5,9972
$D_4^{94,4}$	= 0,7809
$\frac{M}{D}$	= 74,10

Thorpe trova 74.19

Tollens , 73.9

40) *Alcool amilico*:  $C_5H_{11}OH$ .—Porzione studiata ed analizzata dal signor Brühl.

Bolle costante a  $130.5-131$   $B_0=759.2$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6742	7,6732
$P$	= 5,4901	5,4895
$D_4^{130,5}$	= 0,7154	0,7154
$\frac{M}{D}$	= 122,74	122,74

41) *Dimetiletilcarbinol*:  $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5-COH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ —Preparato da Kahlbaum, trattato con sodio metallico bolle a  $101.6-102$   $B_0=762.2$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6738	7,6729
$P$	= 5,5570	5,5561
$D_4^{101,6}$	= 0,7241	0,7241
$\frac{M}{D}$	= 121,26	121,26

42) *Alcool caprilico, metilessilcarbinol*:  $C_8H_{18}O$ .—Porzione studiata dal signor Brühl. Si tratta con sodio metallico, dopo di che bolle a  $179-179,2$   $B_0=762.0$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6796	7,6918
$P$	= 5,2078	5,2170
$D_4^{179}$	= 0,6781	0,6782
$\frac{M}{D}$	= 191,29	191,27

43) *Metilessilchetone*:  $\text{CH}_3\text{—CO—C}_6\text{H}_{13}$ .—Porzione studiata ed analizzata da Brühl. Bolle 172,3-172,6  $B_0=754,8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7189	7,6998
$P$	= 5,2826	5,2705
$D_4^{172,3}$	= 0,6843	0,6844
$\frac{M}{D}$	= 186,64	186,61

44) *Acetone*:  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ .—Acetone puro, venne trasformato nel composto col bisolfito sodico, questo lavato con etere, decomposto ed il prodotto lavato e seccato. Distilla tutta la quantità (circa 300 gr.) a 56 gradi esattamente  $B_0=752,2$

$V_4$	= 7,6581
$P$	= 5,7480
$D_4^{56}$	= 0,7506
$\frac{M}{D}$	= 77,08

Kopp trova 77,09  
Thorpe „ 76,78

45) *Furfuroi*:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ .—Porzione analizzata dal signor Brühl. Bolle con grande costanza a 165.5-160.7  $B_0=742$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7049	7,6686
$P$	= 7,7245	7,6885
$D_4^{160,5}$	= 1,0025	1,0026
$\frac{M}{D}$	= 95,53	95,52

46) *Paraldeide*.—300 gr. di prodotto purissimo di Kahlbaum fu ricristallizzato e trattato con cloruro di calcio. Distilla la maggior parte tra 124.3-124.4  $B_0=751.9$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6781	7,6781
$P$	= 6,7080	6,7105
$D_4^{124,3}$	= 0,8737	0,8739
$\frac{M}{D}$	= 150,74	150,70

Densità di vapore:  $S=0,0560$   $V=18,3$   $t=18,3^\circ$   $B_0=753,2$

	trovato	calcolato
$d$	= 4,58	4,55

47) *Dimetilacetale*:  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ . — Di Kahlbaum. Seccato sulla calce viva. Bolle assai costantemente 62.7-63.3  $B_0=751.6$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6706	7,6695
$P$	= 6,1471	6,1463
$D_4^{62,7}$	= 0,8013	0,8013
$\frac{M}{D}$	= 110,81	110,81

Densità di vapore:  $S=0,0522$   $V=14,3$   $t=18,2$   $B_0=753,2$

	trovato	calcolato
$d$	= 3,10	3,11

48) *Diethylacetale*:  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . — Di Kahlbaum. Bolle quasi tutto a 103.2  $B_0=751,9$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6657	7,6817
$P$	= 5,6445	5,6583
$D_4^{103,2}$	= 0,7363	0,7365
$\frac{M}{D}$	= 159,90	159,86

Densità di vapore: ho tentato più volte di determinarla ma sempre mi si è dissociata la sostanza.

49) *Acido butirrico normale*:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . — Porzione analizzata da Brühl. Bolle a 161.5-162.3  $B_0=742,6$

$V_4$	= 7,7411
$P$	= 6,3020
$D_4^{161,5}$	= 0,8141
$\frac{M}{D}$	= 107,85

Pierre trova 107,7

50) *Acido isobutirrico*. — Porzione analizzata dal signor Brühl. Bolle a 153-153,5  $B_0=743,7$

$$\begin{aligned}
 V_4 &= 7,6617 \\
 P &= 6,1960 \\
 D_4^{153} &= 0,8087 \\
 \frac{M}{D} &= 108,57
 \end{aligned}$$

Pierre trova 106,5, ma per ragioni che si vedranno più tardi credo più esatto il mio risultato.

51) *Anisol*:  $C_6H_5-OCH_3$ . — Bolle costantemente tra 155-156,5  $B_0=762,3$

	I.	II.
$V_4$	$= 7,7148$	$7,6945$
$P$	$= 6,6405$	$6,6238$
$D_4^{155}$	$= 0,8607$	$0,8608$
$\frac{M}{D}$	$= 125,18$	$125,17$

Densità di vapore:  $S=0,0434$   $V=7,87$  cm.  $t=11,8$   $B_0=755,8$

	trovato	calcolato
$d$	$= 3,79$	$3,73$

52) *Fenetol*:  $C_6H_5-OC_2H_5$ . — Tutta la quantità disponibile bol-  
liva tra 171,5-172,5  $B_0=762,4$ . Fu divisa in due porzioni.

	171,5-172°	172-172°,5
$V_4$	$= 7,6511$	$7,6552$
$P$	$= 6,2705$	$6,3009$
$D_4^{171,5}$	$= 0,8196$	$0,8198$
$\frac{M}{D}$	$= 148,52$	$148,47$

Densità di vapore della prima porzione:  $S=0,0371$   $V=8,3$   
 $t=17$   $B_0=756$

	trovato	calcolato
$d$	$= 4,27$	$4,21$

53) *Formiato metilico*:  $C_2H_4O_2$ . — Di Kahlbaum. Trattato con la  
calce viva bolle a 32,3-33,5  $B_0=754,2$ . Durante la distillazione pare  
che avvenga una dissociazione parziale

$$\begin{aligned}
 V_4 &= 7,6787 \\
 P &= 7,3440 \\
 D_4^{32,3} &= 0,9566 \\
 \frac{M}{D} &= 62,57
 \end{aligned}$$

Kopp trova: 63,2

54) *Formiato etilico*:  $C_3H_6O_2$ .—Di Kahlbaum : trattato come sopra. Bolle tutto a  $53.4-53.6$   $B_0=754.5$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6522	7,7087
$P$	= 6,6810	6,7305
$D_4^{53.4}$	= 0,8730	0,8731
$\frac{M}{D}$	= 84,57	84,56

Kopp trova 84,7

Pierre „ 85,15

55) *Formiato butilico*  $C_5H_{10}O_2$ .—Di Kahlbaum. Trattato come sopra. Bolle 98-99°  $B_0=759,8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7076	7,6733
$P$	= 6,0000	5,9735
$D_4^{98}$	= 0,7784	0,7784
$\frac{M}{D}$	= 120,74	120,74

Pierre trova : 120,64

56) *Formiato amilico*:  $C_6H_{12}O_2$ . — Di Kahlbaum , come sopra, Bolle a  $123.5-124.3^\circ$   $B_0=759.9$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7335	7,6802
$P$	= 5,8425	5,8020
$D_4^{123.5}$	= 0,7554	0,7554
$\frac{M}{D}$	= 153,21	153,21

57) *Acetato metilico*:  $C_3H_6O_2$ .—Di Kahlbaum, come sopra. Bolle a  $55-55.1$   $B_0=754,4$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7197	7,6453
$P$	= 6,8130	6,7484
$D_4^{55}$	= 0,8825	0,8826
$\frac{M}{D}$	= 83,66	83,65

Kopp trova 83,5

58) *Acetato etilico*:  $C_4H_8O_2$ .—Kahlbaum prepara questa sostanza in grandissima quantità e mi mandò 500 gr. del prodotto purissimo esente di alcool e senza azione sul sodio metallico. La quantità detta passò quasi tutta, o almeno i due terzi, tra  $74,5-76,5$   $B_0=745.5$ . Fu divisa in due porzioni.

	75,5-76°	76-76,5°
$V_4$	= 7,6674	7,6590
$P$	= 6,3690	6,3530
$D_4^{75,5}$	= 0,8306	0,8294
$\frac{M}{D}$	= 105,70	105,86

Kopp trovò: punto d'eboll.  $74^\circ D_0^{74} = 0.8194 \frac{M}{D} = 107.2$

Ma non è probabile che Kopp lo abbia potuto avere esente di alcohol, che naturalmente abbassa la densità e innalza il volume molecolare. Del resto anche il Dr. A. Bannow Direttore della fabbrica Kahlbaum mi diede 76-77° come il vero punto di ebollizione di questa sostanza. In generale, come già lo notò Brühl, gli eteri organici hanno raramente un punto di ebollizione assolutamente costante. Il detto signore attribuisce questo fatto ad una parziale dissociazione.

59) *Etere cloroacetico*:  $C_4H_7ClO_2$ .—Di Kahlbaum. Trattato colla calce viva, tutta la quantità bolle tra 144,5-144,9  $B_0 = 754,2$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,7106	7,7106
$P$	= 7,6535	7,6531
$D_4^{144,5}$	= 0,9925	0,9925
$\frac{M}{D}$	= 123,09	123,09

Densità di vapore:  $S=0,0576$   $V=11,1$  cm.  $t=1,9$   $B_0=756,4$

	trovato	calcolato
$d$	= 4,24	4,23

60) *Etere dicloroacetico*:  $C_4H_6Cl_2O_2$ .—Di Kahlbaum. Come sopra. Bolle quasi tutto a  $157.7^\circ B_0=754.6$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6956	7,7106
$P$	= 8,3979	8,4165
$D_4^{157,7}$	= 1,0913	1,0915
$\frac{M}{D}$	= 143,44	143,41

Densità di vapore:  $S=0,0618$ .  $V=9,4$   $t=11,0^\circ B_0=756,4$

	trovato	calcolato
$d$	= 5,38	5,42

61) *Etere tricloroacetico*:  $C_4H_5Cl_3O_2$ .—Di Kahlbaum. Come sopra. Tutta la quantità bolle tra 166.7-167.1. I due terzi passano a  $167.1^\circ B_0=754.8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7151	7,7142
$P$	= 8,9885	8,9883
$D_4^{167,1}$	= 1,1650	1,1651
$\frac{M}{D}$	= 163,87	163,85

Densità di vapore:  $S=0,0700$   $V=8,7$   $t=11,2$   $B_0=656,3$

	trovato	calcolato
$d$	= 6.59	6.61

62) *Acetato propilico*:  $C_5H_{10}O_2$ .—Campione analizzato da Brühl, bolle quasi tutto tra 101.8-102.2  $B_0=758.9$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6778	7,6788
$P$	= 6,0770	6,0805
$D_4^{101,8}$	= 0,7916	0,7918
$\frac{M}{D}$	= 128,56	128,54

63) *Acetato allilico*:  $C_5H_8O_2$ .—1) Campione analizzato da Brühl, bollente a 103-104  $B_0=753.3$

2) Campione avuto da Kahlbaum che trattato colla calce viva arroventata di fresco distillò quasi tutto tra 103-103.5  $B_0=753.3$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,6860	7,6731
$P$	= 6,3180	6,3080
$D_4^{103}$	= 0,8220	0,8220
$\frac{M}{D}$	= 121,37	121,37

64) *Acetato butilico*:  $C_6H_{12}O_2$ .—Di Kahlbaum, trattato con la calce viva a due riprese, bolle in massima parte tra 112,7-113  $B_0=758.8$

$V_4$	= 7,6446
$P$	= 5,8020
$D_4^{112,7}$	= 0,7589
$\frac{M}{D}$	= 152,51

65) *Acetato amilico*:  $C_7H_{14}O_2$ .—Di Kahlbaum, trattato come sopra bolle tutto a 138.5-139  $B_0=758.6$ .



	I.	II.
$V_4$	= 7,7030	7,7041
$P$	= 5,7230	5,7245
$D_4^{12,7}$	= 0,7429	0,7430
$\frac{M}{D}$	= 174,59	174,56

Kopp aveva trovato 173,0

66) *Propionato metilico*:  $C_4H_8O_2$ .—Di Kahlbaum, trattato come gli altri eteri bolle tra 78,5-79,5  $B_0=756.8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6945	7,6914
$P$	= 6,4805	6,4790
$D_4^{78,5}$	= 0,8422	0,8423
$\frac{M}{D}$	= 104,24	104,23

67) *Propionato etilico*:  $C_5H_{10}O_2$ .—Di Kahlbaum, trattato come sopra bolle costantemente a 98,8-99  $B_0=756.9$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6639	7,6660
$P$	= 6,1010	6,1050
$D_4^{98,8}$	= 0,7961	0,7963
$\frac{M}{D}$	= 127,83	127,80

68) *Propionato amilico*:  $C_8H_{16}O_2$ .—Come sopra. Bolle in grande parte tra 160-161  $B_0=762.8$

	I.	II.
$V_4$	= 7,6801	7,6791
$P$	= 5,6030	5,6020
$D_4^{160}$	= 0,7295	0,7295
$\frac{M}{D}$	= 196,95	196,95

69) *Propionato propilico*:  $C_6H_{12}O_2$ .—Come sopra, bolle tutto tra 121-122  $B_0=760.2$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,7055	7,7023
$P$	= 5,9180	5,9175
$D_4^{121}$	= 0,7680	0,7683
$\frac{M}{D}$	= 150,70	150,69

70) *Butirrato etilico*:  $C_6H_{12}O_2$ .—Trattato colla calce come sopra  
Bolle tutto a 119.5-120  $B_0=757.4$ .

	I.	II.
$V_4$	= 7,7082	7,6952
$P$	= 5,9380	5,9203
$D_4^{119,5}$	= 0,7703	0,7705
$\frac{M}{D}$	= 150,25	150,21

Densità di vapore:  $S=0,0381$   $V=7,8$   $t=10,5$   $B_0=756,5$

	trovato	calcolato
$d$	= 3,99	4,00

71) *Isobutirrato etilico*:  $C_6H_{12}O_2$ .—Trattato come sopra. Bolle  
con perfetta costanza a 110,1  $B_0=757.3$

	I.	II.
$V_4$	= 7,7002	7,6991
$P$	= 5,9150	5,9142
$D_4^{110,1}$	= 0,7681	0,7681
$\frac{M}{D}$	= 150,68	150,68

Densità di vapore:  $S=0,0450$   $V=9,2$   $t=10,4$   $B_0=756,5$

	trovato	calcolato
$d$	= 3,99	4,00

Pierre trova per il butirrato etilico 150,31

» » isobutirrato etilico 151,7

Sarà utile ora di discutere approssimativamente quali possano essere gli errori inerenti ad ognuno di questi risultati, ammettendo di poter fare astrazione da errori introdotti da piccole impurità delle sostanze.

Gli errori che potrebbero commettersi sarebbero da cercarsi

- 1) Nella determinazione dei punti di ebollizione;
- 2) Nella lettura del volume del liquido;
- 3) Nelle pesate;

AmMESSO che l'indicazione della temperatura sia erronea di 1 grado intero, questo porterebbe nella riduzione del volume a  $t$  a volume a  $4^\circ$ , una variazione media di circa 2 unità della quarta decimale, che tutto al più potrebbe produrre una variazione di 0,0002-3 nel peso specifico e di 0,04 nel volume molecolare.

AmMESSO, il che del resto non credo possibile per la capillarità del collo della boccetta, che si sia sbagliato di quattro divisioni, corrispondenti a 0,003 cm. nel leggere il volume del liquido nella boccetta. Questo errore produrrebbe in media uno sbaglio di 0,0003-4

nel peso specifico ossia un cambiamento di 0,06-7 unità nel volume molecolare.

Ammessso che si sia sbagliato di 3 milligrammi nel pesare la boccetta; che è un errore molto esagerato. Questo cagionerebbe una variazione di 9,0003 nel peso specifico e di circa 0,06-7 unità del volume molecolare.

Facciamo ora l'ipotesi pochissimo verosimile, che tutti questi errori si siano verificati in tutta l'estensione qui ammessa, e supponiamo di più che agiscano tutti quanti nello stesso senso. In questo caso il volume molecolare subirebbe una variazione di  $0,06 + +0,06 + 0,04 = 0,16$  unità, differenza che non ho mai potuto riscontrare in due determinazioni diverse fatte con una stessa sostanza.

Nello studio dei risultati qui esposti io dovrò naturalmente fare uso anche delle determinazioni di Kopp, Pierre e Thorpe, dove queste si riferiscono a sostanze ch'io non ho potuto studiare. Posso senz'altro confrontare i risultati di questi fisici coi miei, giacchè come si è visto fin qui i valori ottenuti per le stesse sostanze da me e da quei sperimentatori, sono quasi sempre a così dire identici. Tutte le osservazioni che io sarò per citare saranno accompagnate dalla iniziale del nome dell'autore, ma sarebbe troppo lungo se volessi dare per ogni cifra l'indicazione bibliografica completa. Per questo io ho riunite tutte le citazioni occorrenti nell'ultima pagina.

### *Sull'atomo di carbonio saturo.*

Se confrontassimo i volumi molecolari trovati sperimentalmente con quelli che si calcolano mediante le costanti date da Kopp, troveremmo che tra tutte queste osservazioni ve ne sono appena 7 o 8, nelle quali le differenze tra il trovato e il calcolato, siano uguali o minori di una unità di volume molecolare. Spesse volte invece le differenze s'innalzano a 8, 10, 15 unità e più. L'origine di questa discrepanza la troviamo nella considerazione seguente. Al tempo quando furono fatti quasi tutti i lavori che possediamo sui volumi molecolari, non erano conosciuti e studiati che pochissimi casi d'isomerie e non si sapeva rendersi conto alcuno delle diversità di concatenazione che corrispondono a queste isomerie.

Il concetto che ora esprimiamo con un legame doppio tra carbonio e carbonio, non era ancora chiarito, dimodochè non si poteva tener conto di un simile legame nello studio delle proprietà di un composto. Kopp partendo dal concetto della costanza dei volumi specifici del carbonio, cloro, idrogeno, dedusse i loro valori, confron-

tando tra loro risultati ottenuti nello studio di un vasto materiale sperimentale. Egli ottenne così un valore medio per il volume dei diversi elementi, ma siccome il suo materiale includeva indistintamente delle sostanze che ora chiameremmo normali, primarie, secondarie e terziarie, sature e non sature,—è evidente che, se i volumi atomici in tutte queste diverse concatenazioni sono soggetti a variazioni, i valori di  $V$  dedotti non possono rappresentare altro che delle medie, l'uso delle quali non può che mascherare delle variazioni, se realmente ve ne sono. Di più i volumi molecolari calcolati con queste medie stesse, dovevano necessariamente combinare con molti volumi molecolari trovati, in limiti assai larghi, con pochissimi però esattamente. Difatti fu questo il caso, e per poter studiare l'influenza che possono esercitare sul volume di un elemento (p, es. il carbonio) le variazioni di concatenazione dei componenti della molecola, dobbiamo fare assoluta astrazione dai valori medi di Kopp e ridurci unicamente a confrontare i volumi di sostanze confrontabili.

Prima di procedere ai confronti stessi sarà dunque utile di discutere, quando due sostanze si possano ritenere confrontabili.

Quando si tratti di confrontare tra loro i diversi termini di una stessa serie omologa (p, es. di idrocarburi), possiamo dire a priori che saranno confrontabili i composti normali coi normali, i primari coi primari, i secondari coi secondari e così di seguito, avvicinando tra loro i composti a costituzione analoga. Ma se si trattasse di confrontare un idrocarburo della serie grassa con un altro della serie aromatica, per vedere quale differenza di volume corrisponda ad una data differenza nei pesi molecolari, non potremmo più applicare gli stessi criteri. Se per esempio si volesse confrontare il diisobutile  $C_8H_{18}$  con un composto  $C_8H_{10}$  della serie aromatica ci si apre la questione se come termine di confronto si debba prendere uno dei tre xileni isomeri, oppure l'etilbenzina.

Il quadro seguente aiuterà a definire questa questione: Prima però mi sia permessa una breve osservazione sulla nomenclatura adoperata. Negli idrocarburi della serie grassa userò i nomi « normale », « secondario » ecc., come ciò si fa generalmente, ma nella serie aromatica chiamerò « normali », quegli idrocarburi che hanno una sola catena laterale nel nucleo della benzina; chiamerò secondari quelli, nei quali il gruppo della benzina porta più di un solo gruppo laterale.

Chiamerò normali:

Benzina

Chiamerò secondari:

Xileni

Toluene	Pseudocumol
Etilbenzina	Mesitilene
Propil e Isopropilbenzina.	Etiltoluene.

## Idrocarburi della serie grassa

		I.	II.	III.	IV.
Esane	normale. . . . .	68.6°	0.6142	139.7	S
	secondario . . .	60.8	0.6199	138.7	R Ramsay
Eptane	normale. . . . .	98.4	0.6138	162.56	T
	secondario . . .	90.3	0.6160	161.98	T
Octane	normale, . . . .	125.5	0.6107	186.26	T
	secondario . . .	107.8	0.6166	184.49	S

I.=Punto di ebollizione; II.=Densità al punto di ebollizione;  
 III.=Volume molecolare; IV.—Autori.

## Idrocarburi della serie aromatica

		I.	II.	III.	IV.
$C_8H_{10}$	norm. Etilbenzina. .	135.8°	0.7611	138.95	S
	second. Metaxilene .	139.2	0.7571	139.69	S
$C_9H_{12}$	norm. Propilbenzina	158.5	0.7399	161.82	S
	second. { Etiltoluene .	162	0.7393	161.95	S
	{ Mesitilene .	164.5	0.7372	162.41	S

Osservando questo specchietto di coppie di isomeri noteremo il fatto seguente:

Nella serie grassa:

L'idrocarburo normale, al suo punto di ebollizione più elevato, mostra una densità minore ed un volume maggiore.

L'idrocarburo secondario, al suo punto di ebollizione più basso, mostra una densità maggiore ed un volume minore.

Nella serie aromatica:

L'idrocarburo normale, al suo punto di ebollizione più basso, mostra una densità maggiore ed un volume minore.

L'idrocarburo secondario, al suo punto di ebollizione più elevato, mostra una densità minore ed un volume maggiore.

Questa divergenza così netta tra queste due serie, mi pare ci indichi che un idrocarburo normale della serie grassa, debba essere confrontabile (in quanto ai volumi) con quello secondario della serie aromatica e viceversa. Seguendo questa regola, in molti casi troveremo verificata una regolarità annunciata da Kopp ed espressa così:

Due sostanze delle quali la prima contenga due atomi di carbonio di meno che la seconda, e la seconda quattro atomi d'idrogeno di più della prima, hanno lo stesso volume molecolare. Ossia con altre parole: Vol.  $C_2$  = Vol.  $H_4$ .

		Volumi Autori	
Esane norm. . . . .	$C_6H_{14}$	139.72	S
Metaxilene. . . . .	$C_8H_{10}$	139.69	S
Esane second. . . . .	$C_6H_{14}$	138.7	R
Etilbenzina . . . . .	$C_8H_{10}$	138.95	S
Eptane norm. . . . .	$C_7H_{16}$	162.56	T
Mesitilene. . . . .	$C_9H_{12}$	162.41	S
Eptane second. . . . .	$C_7H_{16}$	161.93	S
Etiltoluene . . . . .	$C_9H_{12}$	161.95	S
Eptane second . . . . .	$C_7H_{16}$	161.98	S
Propilbenzina . . . . .	$C_9H_{12}$	161.82	S
Diisobutile. . . , . .	$C_8H_{16}$	184.49	S
Cimene. . . . , . . .	$C_{10}H_{14}$	184.46	S
Alcool amilico. . . . .	$C_5H_{12}O$	122.74	S
Alcool benzilico. . . . .	$C_7H_8O$	122.7	K
Aldeide valerica . . . . .	$C_5H_{10}O$	118.34	P
Aldeide benzoica . . . . .	$C_7H_6O$	118.30	K

Non sempre però ed in tutti i casi questa regola trova così perfetta soddisfazione e specialmente se volessimo confrontare delle combinazioni normali della serie grassa con altre, pure normali, della serie aromatica. In questo caso l'uguaglianza dei volumi sparirebbe completamente. Ma anche comparando sostanze che secondo la regola sopradetta sarebbero confrontabili, spesso troviamo delle differenze che non credo dovute a errori di osservazione.

Faccio osservare che la propil e la isopropilbenzina avendo l'isomeria solo nel gruppo laterale grasso, mostrano tra loro i rapporti appartenenti agli isomeri della serie grassa. Ossia quello normale ha il volume maggiore.

	I.	II.	III.	IV.
Propilbenzina. . . . .	158.5°	0.7399	161.82	S
Isopropilbenzina. . . . .	152°	0.7424	161.27	Paternò e Pisati.

		Volumi Autori	
Pentane second. . . .	$C_5H_{12}$	117.17	S
Toluene . . . . .	$C_7H_8$	117.97	S
Eptane norm. . . . .	$C_7H_{16}$	162.56	T
Etiltoluene . . . . .	$C_9H_{12}$	161.95	S
Octane norm. . . . .	$C_8H_{18}$	186.26	T
Cimene . . . . .	$C_{10}H_{14}$	184.49	S

Da quello che precede io non saprei rilevare come regola generale  $\text{Vol. } C_2 = \text{Vol. } H_4$ . È ben vero che confrontando certe sostanze che ho chiamate confrontabili, essa si verifica benissimo, ma sparisce invece l'uguaglianza invertendo l'ordine di confronto. Da questo fatto e da quello accennato prima, dei diversi volumi appartenenti alle sostanze isomere, credo di dovere concludere che non sempre ed in tutte le disposizioni il volume corrispondente agli atomi di carbonio è invariabilmente lo stesso, ma che deve essere piuttosto soggetto a variazioni che per ora non possiamo definire con sicurezza.

Se fosse generalmente vera la regola  $\text{Vol. } C_2 = \text{Vol. } H_4$  se ne potrebbe dedurre anche

$\text{Vol. } C = \text{Vol. } H_2$  e  $\text{Vol. } CH_2 = \text{Vol. } CH_2$

Ossia, in parole, che l'incremento di omologia  $CH_2$  debba sempre portar seco un aumento costante di volume, il che non mi pare una deduzione conciliabile collo esperimento. Darò alcuni esempi di sostanze omologhe:

		Volumi Autori		Differenze
Eptane norm. . . . .	$C_7H_{16}$	162.56	T	22,84
Esane norm. . . . .	$C_6H_{14}$	139.72	S	
Eptane second. . . . .	$C_7H_{16}$	197.98	T	23.28
( <sup>1</sup> )Esane second. . . . .	$C_6H_{14}$	138.7	R	
Octane norm. . . . .	$C_8H_{18}$	186.26	T	23.70
Eptane norm. . . . .	$C_7H_{16}$	162.56	T	
Decane second. . . . .	$C_{10}H_{22}$	231.31	S	$2 \times 23.41$
Octane second. . . . .	$C_8H_{18}$	184.49	S	
Toluene . . . . .	$C_7H_8$	117.97	S	22.03
Benzina. . . . .	$C_6H_6$	95.94	S	
Xilene . . . . .	$C_8H_{10}$	139.67	S	21.70
Toluene . . . . .	$C_7H_8$	117.97	S	

(<sup>1</sup>) R=Ramsay.

		Volumi	Autori	Differenze
Etilbenzina. . . . .	$C_8H_{10}$	138.95	S	20.98
Toluene. . . . .	$C_7H_8$	117.97	S	
Mesitilene. . . . .	$C_9H_{12}$	162.40	S	23.45
Etilbenzina. . . . .	$C_8H_{10}$	138.95	S	
Propilbenzina. . . . .	$C_9H_{12}$	161.82	S	22.15
Xilene . . . . .	$C_8H_{10}$	139.67	S	
(1) Isopropilbenzina . . .	$C_9H_{12}$	161.27	P.P	21.60
Xilene . . . . .	$C_8H_{10}$	139.67	S	
Cimene . . . . .	$C_{10}H_{14}$	184.46	S	23.19
Isopropilbenzina . . .	$C_9H_{12}$	161.27	P.P	
Alcool metilico . . . .	$CH_4O$	42.71	S	19.47
„ etilico. . . . .	$C_2H_6O$	62.18	S	19.09
„ propilico . . .	$C_3H_8O$	81.27	S	20.31
„ butilico . . . .	$C_4H_{10}O$	101.58	S	
Alcool isopropilico . .	$C_3H_8O$	80.76	S	20.87
„ isobutilico. . .	$C_4H_{10}O$	101.63	S	21.11
„ isoamilico. . .	$C_5H_{12}O$	122.74	S	
Acido formico . . . .	$CH_2O_2$	41.0	K	22.2
„ acetico. . . . .	$C_2H_4O_2$	63.2	K	22.6
„ propionico. . .	$C_3H_6O_2$	85.8	K	22.0
„ butirrico . . .	$C_4H_8O_2$	107.8	S	22.3
„ valerico . . . .	$C_5H_{10}O_2$	130.1	K	

Da tutti questi esempi ch  facilmente potrei raddoppiare di numero, risulta che l'incremento di volume, portato da un gruppo  $CH_2$ , oscilla tra i limiti piuttosto larghi 19,09-23,7, ossia di circa 4,5 unit . Non mi pare che queste oscillazioni possano attribuirsi a errori di osservazione, giacch  non ho mai potuto osservare delle differenze tanto forti tra determinazioni di volumi fatti da operatori diversissimi e con sostanze di diversa provenienza. Inoltre le sostanze qui citate sono quasi tutte di purificazione relativamente facile, il che dovrebbe diminuire assai le inesattezze del risultato. Io credo dunque che la variabilit  del valore dell'incremento  $CH_2$  sia dovuta ad una imperfetta costanza del volume specifico del carbonio o se vo-

(1) PP.=Pisati e Patern .



gliamo dire del gruppo  $\text{CH}_2$ , ma come è ben naturale prima di potere accettare questa conclusione, come un fatto stabilito bisognerà potere fornire nuove evidenze. Cercherò di darne quanto prima, ma intanto vorrei fare osservare un esempio singolare dal quale risulta come il volume molecolare di una sostanza non sia semplicemente la somma dei volumi atomici dei componenti.

Per il diamile  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  si è trovato il volume = 231,31

Questa cifra è regolare ed entra benissimo nella tavola antecedente che fa vedere il variare dell'incremento  $\text{CH}_2$  degli idrocarburi intorno a 22 o 23 unità circa.

		Volumi	Differenze	
Decane	sec. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	231.31	46.82 = 2 × 23.41	corrispondente 2 $\text{CH}_2$
Octane	sec. $\text{C}_8\text{H}_{18}$	184.49		
Decane	sec. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	231.31	69.33 = 3 × 23.11	3 $\text{CH}_2$
Eptane	sec. $\text{C}_7\text{H}_{16}$	161.98		
Decane	sec. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	231.31	114.14 = 5 × 22.82	5 $\text{CH}_2$
Pentane	sec. $\text{C}_5\text{H}_{12}$	117.17		

Ma se noi volessimo fare il calcolo seguente :

Decane  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  = 231.31

Pentane  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  = 117.17.

Vol  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  = 2 (Vol.  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) — Vol.  $\text{H}_2$  mettendo, per ragioni che dirò più tardi, Vol.  $\text{H}_2$  = 11.2, che è un valore certamente molto vicino al vero, avremmo,

$2 \times 117.17 - 11.2 = 234.34 - 11.2 = 223.14$  per il volume di  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  mentre lo sperimento dà. . . . . 231.31

Si vede perciò evidentemente che i 5  $\text{CH}_2$  aggiunti al Pentane per farne il Decane non possono occupare lo stesso volume che occupano i 5  $\text{CH}_2$  primitivi che costituiscono il Pentane stesso, insieme a due atomi d'idrogeno.

Se consideriamo tutto quanto si è esposto fin qui, e specialmente il regolare variare del volume molecolare delle sostanze isomere, saremo costretti ad ammettere come cosa molto probabile, che il contributo portato da ogni atomo di carbonio al volume totale della molecola non è costante, ma varia secondo la natura ed il modo di concatenazione dei componenti della molecola stessa.

Se tentiamo di riassumere in una sola espressione tutto quanto emerge dai fatti fin qui citati. saremo condotti alla regola seguente:

Fra sostanze isomere, costituite di carbonio, idrogeno oppure anche ossigeno, quella a punto di ebollizione più elevato, avrà generalmente la densità minore ed il volume molecolare maggiore e viceversa.

	$t^{\circ}$	$D_4^{25}$	$\frac{M}{D}$	Autori
Esane norm. . . . .	68.6	0,6142	139.72	S
"    second. . . .	60.8	0,6199	138.7	R
Eptane norm. . . . .	98.4	0,6138	162.56	T
"    second. . . .	90.3	0,6160	161.98	T
Octane norm. . . . .	125.5	0,6107	186.26	T
"    second. . . .	107.8	0,6166	184.49	S
Xilene . . . . .	139.2	0,7572	139.69	S
Etilbenzina . . . . .	135.8	0,7611	138.95	S
Mesitilene . . . . .	164.5	0,7372	162.40	S
Propilbenzina . . . .	158.5	0,7399	161.80	S
Mesitilene . . . . .	164.5	0,7372	162.40	S
Etiltoluene. . . . .	162.0	0,7393	161.95	S
Propilbenzina . . . .	158.5	0,7399	161.80	S
Isopropilbenzina. . .	152.	0,7424	161.27	P.P
Alcool propilico . . .	97.0	0,7366	81.28	S
"    isopropilico .	81.3	0,7413	80.76	S
Acetone . . . . .	56.0	0,7506	77.08	S
Aldeide propilica . .	46.	0,7730	74.86	P
Carvene . . . . .	176.5	0,7127	190.40	S
Trementina . . . . .	156.1	0,7421	182.85	S
Alcool amilico. . . .	130.5	0,7154	122.74	S
Dimetiletilcarbinol .	101.6	0,7241	121.26	S
Acido acetico . . . .	117.3	0,9463	63.2	K
Formiato metilico. . .	32.3-33.5	0,9566	62.57	S
Acido propionico . . .	141.6	0,8614	85.8	K
Formiato etilico. . . .	53.5	0,8730	84.57	S
Acido butirrico . . . .	161.5-162	0,8141	107.85	S
Acetato etilico. . . .	76.	0,8324	105.70	S
Acido valerianico. . .	175.8	0,7819	130.15	K
Acetato propilico . .	101.8	0,7916	128.56	S

Potrei accrescere questa serie di esempi portando un grande numero di eteri isomeri in appoggio di quanto dico. Tralascio, perchè, sebbene tutti quanti questi corpi, ad eccezione di due casi dubbi, per una piccola differenza nei punti di ebollizione, si conformino alla regola, pure ho sperimentato troppo, come anche altri chimici, l'incostanza dei punti di ebollizione di questi eteri e non vorrei perciò basarvi sopra alcuna conclusione..

Non ho potuto trovare che una sola eccezione ben constatata che non si uniformi a questa regola. Questa eccezione ci è fornita dagli acidi butirrici isomeri coi loro derivati. Ne trascrivo i numeri:

	$t^{\circ}$	$D_4^t$	$\frac{M}{D}$	Autori
Acido butirrico . . .	161.5-162	0,8141	107.85	S
» isobutirrico. . .	153-153,5	0,8087	108.57	S
Butirrato etilico. . .	119.5-120	0,7703	150.25	S
Isobutirrato etilico .	110.1	0.7681	150.68	S
Alcool butilico . . .	116.8	0.7269	101.58	S
» isobutilico . .	106.8	0.7265	101.63	S

Non so dare ragione di questo comportamento speciale del gruppo butirrico, ma ciò non ostante, credo che non si potrà esimersi dall'accettare la regola sopra esposta, come raccogliendo in sè i risultati della grandissima maggioranza delle osservazioni fatte sopra composti contenenti carbonio, idrogeno ed anche ossigeno.

Ho già fatto notare che le serie omologhe tanto degli idrocarburi, che degli acidi e degli alcool mostrano tra i loro singoli termini delle differenze di volume oscillanti tra limiti non larghissimi cioè tra 19 e 23,5 all'incirca. La stessa osservazione potremo fare considerando le serie omologhe formate dagli eteri degli acidi organici coi diversi radicali alcoolici.

Gli acidi: formico, acetico, propionico, butirrico, valerico. Cogli alcool: metilico, etilico, propilico, isobutirrico, amilico, possono formare 25 eteri diversi; tra loro isomeri a cinque a cinque. Mediante gli studi di Pierre, Kopp ed i miei sono conosciuti i volumi molecolari di tutte queste sostanze.

Tutti questi corpi si possono ordinare in due grandi serie, formate ognuna di 5 piccole serie omologhe a 5 termini, secondochè si ordini per omologia del gruppo acido o per omologia del gruppo alcoolico.

Per esempio :

formiato metilico oppure formiato metilico		
acetato	»	etilico
propionato	»	propilico
ecc. ecc.	»	butilico
	»	amilico
formiato etilico	acetato	metilico
acetato	»	etilico
propionato	»	propilico
ecc.		ecc. ecc.

Per non allungare di troppo questa esposizione non istarò a trascrivere tutti questi dati, non mostrando essi niente di nuovo. Basta che dica che l'incremento di volume dovuto all'aggiunta di  $\text{CH}_2$  in queste serie omologhe, oscilla anche esso irregolarmente tra 20 e 25 unità. Le osservazioni sono, come si rileva da quanto ho detto, in numero di cinquanta.

H. Kopp crede che i volumi molecolari di sostanze isomere, appartenenti ad una stessa famiglia, siano uguali. Thorpe ha già messo in dubbio questa asserzione ed i risultati finora esposti sopra sostanze isomere, accennano pure ad una variabilità di volume in simili sostanze.

Il confronto dei diversi eteri isomeri fornisce dei dati che sono una conferma assai chiara di quanto si è potuto rilevare ora su questa quistione.

Riferirò alcuni dati sperimentali ordinandoli a gruppi di isomeri.

			Volumi	Autori
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Formiato etilico . .	$\text{CHO}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$	84.57	S
	Acetato metilico . .	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{CH}_3$	83.66	S
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Formiato propilico.	$\text{CHO}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$	106.68	P
	Acetato etilico . . .	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$	105.70	S
	Propionato metilico	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{CH}_3$	104.24	S
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Formiato butilico .	$\text{CHO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9$	130.74	S
	Acetato propilico. .	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$	128.56	S
	Propionato etilico .	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$	127.83	S
	Butirrato metilico .	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 - \text{CH}_3$	126.00	K
	Formiato amilico .	$\text{CHO}_2 - \text{C}_5\text{H}_{11}$	153.25	S
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Acetato butilico . .	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{C}_4\text{H}_9$	152.51	S
	Propionato propilico	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$	150.70	S
	Butirrato etilico . .	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$	150.25	S
	Valerianato melilico	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 - \text{CH}_3$	149.53	P

$C_7H_{14}O_2$	Acetato amilico . .	$C_5H_9O_2-C_5H_{11}$	174.56	S
	Propionato butilico	$C_4H_7O_2-C_4H_9$	174.56	P
	Butirrato propilico.	$C_4H_7O_2-C_3H_7$	174.10	P
	Valerianato etilico.	$C_5H_9O_2-C_2H_5$	173.13	K

Si osserverà che in ognuno di questi cinque gruppi disposti analogamente in quanto alla costituzione delle sostanze, il volume degli isomeri diminuisce regolarmente a partire dal primo. Avviene questo in un modo troppo costante per potere essere attribuito al caso.

Credo di potere riassumere il significato di questa tavola dicendo :

I volumi molecolari degli eteri isomeri ed analogamente costituiti sono tanto più elevati, quanto più è piccolo il numero dei carboni nel gruppo acido e maggiore quello nel gruppo alcoolico.

Questa regola, se così si può chiamarla, ne richiama un'altra quasi identica stabilita da Linnemann nei suoi esatissimi studi sui punti di ebollizione degli eteri isomeri :

« Per i gruppi di eteri isomeri il punto di ebollizione è tanto più elevato, quanto più è piccolo il numero di carboni nel gruppo acido e maggiore quello nel gruppo alcoolico. »

Questa regola di Linnemann unita alla mia di suono quasi identico, costituisce la più bella conferma, di quanto ho dedotto come risultato principale del presente capitolo. Cioè : fra sostanze isomere costituite di carbonio e idrogeno, oppure di carbonio, idrogeno e ossigeno, quella a punto di ebollizione più elevato, ha il volume molecolare maggiore. Oppure con altre parole :

I cosiddetti volumi atomici dei componenti non possono essere valori invariabili e ciò si applica principalmente all'atomo di carbonio, il quale è solo a variare di concatenazione nelle sostanze accennate.

#### *Sugli atomi di carbonio non saturi.*

Come già dissi, Buff, basandosi sopra alcuni risultati di incerta interpretazione, sostenne l'opinione che il volume molecolare delle sostanze dovesse aumentare per la presenza di un cosiddetto legame doppio tra carbonio e carbonio, ma i suoi risultati sperimentali non erano abbastanza numerosi, nè il suo metodo di discussione ed interpretazione adattato a provare il suo asserto. Limitandosi a confrontare i volumi trovati con quelli calcolati colle medie indicate da

Kopp, gli mancava un termine di confronto sicuro e i risultati dei confronti non potevano palesare l'esistenza di una legge che pure si può ovunque verificare esattamente, ponendosi in condizioni di confronto più adatte (1).

Vi son due modi diversi per raggiungere questo scopo, cioè per calcolare, se vi sia, e quale sia, l'aumento dovuto ad uno o più cosiddetti legami doppi. Seguendo le due strade si giunge a risultati assolutamente identici, il che mi pare la prova più convincente dell'esattezza del mio modo di procedere.

Il primo metodo consiste nel paragonare due sostanze sature ed una non satura; che tutte tre contengano lo stesso numero di atomi di carbonio e numeri diversi di atomi d'idrogeno. Questo però in modo tale, che il numero degli atomi d'idrogeno della sostanza non satura, sia compreso tra i numeri di atomi d'idrogeno delle due sostanze sature. Oppure più brevemente: che il primo sia in un modo qualunque intermedio fra gli altri due. Per far vedere l'andamento del calcolo cercherò quale dovrebbe essere il volume molecolare del caprilene  $C_8H_{16}$ , se il legame doppio, che contiene, non influisse su questo valore. La differenza del volume trovato sperimentalmente e quello così calcolato, sarà la variazione dovuta alla presenza di questo doppio legame.

#### I. Confronterò dunque

1) Diisobutile  $C_8H_{18}$ —Vol=184.5

2) Caprilene  $C_8H_{16}$ —Vol=177.22

3) Etilbenzina  $C_8H_{10}$ —Vol=138.95

La differenza tra il primo ed il secondo è uguale 2H

La differenza tra il secondo ed il terzo è uguale 6H

La differenza totale tra il primo ed il terzo è uguale 8H

ai quali corrisponde una differenza di volumi tra il primo ed il terzo, uguale  $184.5 - 138.95 = 45.55$

Per ottenere dunque il valore normale che dovrebbe avere il volume di  $C_8H_{16}$ , bisognerà aggiungere al valore trovato per  $C_8H_{10}$ ,  $\frac{6}{8} = \frac{3}{4}$  della differenza totale dei volumi, 45,55 che è = 34,17.

Il valore normale di  $C_8H_{16}$  sarebbe così:

$$\text{Vol. } C_8H_{10} = 138.95 + 34.17 = 173.12$$

ma per un caprilene  $C_8H_{16}$  si trovò . . . 177.2.

(1) Anche Brühl e Thorpe hanno espresse delle opinioni simili a quelle di Buff, ammettendo, e con ragione, una certa proporzionalità tra l'innalzamento del volume molecolare e della rifrazione molecolare.



quelle della serie grassa. In seguito giustificherò questo modo di procedere.

È evidente che il metodo di calcolo finora adoperato, non presuppone altro, che una certa costanza del volume atomico dell'idrogeno, quando questo si trovi in combinazioni analoghe e confrontabili, senza però che si sia fatta alcuna supposizione sul valore reale di questo volume atomico.

Questa costanza del volume specifico dell'idrogeno, elemento tipo per i monovalenti, mi pare resa anche più accettabile dalle considerazioni seguenti:

Risulta dai lavori di Brühl e dai miei una notevole analogia nelle proprietà ottiche, termiche e volumetriche <sup>(1)</sup> delle sostanze liquide.

Brühl ha dimostrata la costanza della rifrazione atomica degli elementi monovalenti, mentre la rifrazione degli elementi polivalenti, specialmente del carbonio, secondo la funzione dell'atomo nella molecola, è soggetta ad importanti variazioni. Similmente io tendo a credere costante il volume atomico dell'idrogeno, mentre lo stesso, come feci vedere, non lo possiamo ammettere per il carbonio.

Questo primo metodo per calcolare il valore numerico dell'aumento di volume, dovuto ad uno o più cosiddetti legami doppi, per quanto mi sembri preferibile a qualunque altro, pure non sarà che rarissimamente applicabile, perchè è difficile di potere raccogliere tre sostanze che abbiano tra loro le relazioni richieste e più sopra esposte. Converrà dunque cercare un altro metodo di più facile e generale applicazione.

Se confrontiamo due sostanze, che contengano lo stesso numero di atomi di carbonio, ma delle quali una, satura, contenga due atomi d'idrogeno di più dell'altra, non satura,—potremo dalla differenza dei volumi delle due sostanze, calcolare l'aumento dovuto al legame doppio di una di esse. Per questo però è necessario che sappiamo quale sia il volume atomico dell'atomo d'idrogeno.

Conoscendo questo, potremo calcolare quale dovrebbe essere, partendo dalla sostanza satura, il volume molecolare della sostanza non satura. La differenza tra il volume calcolato e quello trovato, ci darà la misura dell'aumento dovuto al cosiddetto legame doppio.

Per potere adoperare questo metodo abbiamo dunque bisogno

(1) Mi sia concesso di adoperare questo termine per indicare complessivamente, tutto ciò che si riferisce allo studio dei volumi molecolari ed atomici delle sostanze liquide..



di conoscere il volume atomico dell'idrogeno nelle sostanze sature, che potremmo dedurre confrontando tra loro una serie di sostanze sature che differiscano solo nel numero degli atomi d'idrogeno contenuti nella molecola.

È evidente che otterremo così solo un valore approssimativo per il volume atomico dell'idrogeno, perchè non essendo costante il volume atomico del carbonio, le differenze tra due sostanze, contenenti differenti numeri di atomi d'idrogeno, non sarà dovuta unicamente al valore degli idrogeni mancanti, ma sarà influenzata pure dalle possibili variazioni nel volume dei carboni, variazioni di cui lo ammontare si riversa così tutt'intero sui risultati che noi considereremo come dovuti agli idrogeni soli, Prendendo però la media dei valori così trovati ci approssimeremo certo assai al valore vero dell'idrogeno,

	Volumi	Differenze	
Esane norm. $C_6H_{14}$	139.7	43.8=8H	H=5.45
Benzina. . . . $C_6H_6$	95.9		
Eptane sec. . $C_7H_{16}$	161.8	44.0=8H	H=5.5
Toluene. . . . $C_7H_8$	117.9		
Eptane norm. $C_7H_{16}$	162.5	44.6=8H	H=5.57
Toluene. . . . $C_7H_8$	117.9		
Diisobutile . . $C_8H_{18}$	184.5	45.6=8H	H=5.70
Etilbenzina. . . $C_8H_{10}$	138.9		
Octane norm. $C_8H_{18}$	186.2	46.6=8H	H=5.82
Metaxilene . . $C_8H_{10}$	139.6		

Potrei aumentare questi esempi senza alterare sensibilmente la loro media che troviamo di 5.6. Io non credo menomamente che questa cifra sia assolutamente esatta ma dall'altra parte non credo che contenga un errore che possa giungere fino ad una unità nella prima decimale. Prenderemo dunque come volume atomico approssimativo e probabile :

$$\text{Vol. H} = 5.6 \quad \text{Vol. H}_2 = 11.2$$

Se ora confrontiamo per esempio :

$$\text{III.} \quad \text{Diisobutile } C_8H_{18} = \text{Vol. trov. } 184.49$$

$$\text{Caprilene } C_8H_{16} = \text{Vol. trov. } 177.22$$

Il volume normale saturo del caprilene  $C_8H_{16}$

$$\text{sarà} = \text{Vol. } C_8H_{18} - \text{Vol H}_2$$

$$\text{Ossia } 184.49 - 11.2 = 173.29$$

Ma per il caprilene si è trovato il volume 177.22

Dunque:  $177.22 - 173.29 = 3.93$  che sarà l'aumento dovuto al legame doppio e che non si discosta sensibilmente dai valori.

4.07 e 4.00

che avevamo trovati impiegando l'altro metodo. La differenza tra questi numeri è meno del 2 % del valore.

#### IV. Confrontando:

Pentane secondario  $C_5H_{12} = \text{Vol.} - 117.17$

Amilene secondario  $C_5H_{10} = \text{Vol.} - 109.95$

Il volume normale saturo di  $C_5H_{10}$  sarà uguale:

$\text{Vol. } C_5H_{12} - \text{Vol. } H_2$  ossia  $117.17 - 11.2 = 105.97$

Ma per l'amilene si è trovato il volume 109.95, dunque  $109.95 - 105.97 = 3.98$  che sarà l'aumento dovuto al legame doppio dell'amilene.

#### V. Confrontando:

Pentane secondario  $C_5H_{12} = 117.17$

Valerilene. . . . .  $C_5H_8 = 103.0$  (Buff).

Siccome nel valerilene si ammettono due legami doppi e che la differenza dal pentane è di 4 atomi d'idrogeno, il volume normale saturo di  $C_5H_8$  sarà:

$\text{Vol. } C_5H_8 = \text{Vol. } C_5H_{12} - 2 \text{ Vol. } H_2$  oppure  
 $= 117.17 - 2 \times 11.2 = 94.77$

Ma per il valerilene si è trovato il volume 103.0 dunque  $103.0 - 94.77 = 8.23$  aumento dovuto ai due legami doppi e 4.1 aumento dovuto ad ognuno di essi. Considerando l'enorme difficoltà di preparare il valerilene puro ed in quantità sufficiente, questo è un risultato di sorprendente esattezza e che non si discosta che del 2.5 % dal valore medio 4.00 trovato finora.

Se vogliamo abbreviare i calcoli e dare un'espressione generale a questo processo di confronto, avremo

Sia  $C_nH_a$  una sostanza satura, A il suo volume trovato

»  $C_nH_{a-2}$  la sostanza non satura, B

» 5.6 il volume atomico dell'idrogeno.

e  $x$  significhi l'aumento di volume cercato e dovuto al legame doppio. Allora

$$A = 2(5.6) - B - x$$

$$x = B + 2(5.6) - A$$

Con questa formola calcoleremo ora facilmente il valore di  $x$  per i casi seguenti:

VI. Alcool propilico normale  $C_3H_8O = \text{Vol } 81.28$

Alcool allilico. . . . .  $C_3H_6O = \text{Vol } 74.10$

Dunque:  $B + 2(5.6) - A$

$74.10 + 11.2 - 81.28 = \underline{4.02}$  aumento dovuto al legame doppio dell'alcool allilico.

VII. Acetato propilico. . . .  $C_5H_{10}O_2 = \text{Vol } 128.56$

Acetato allilico. . . .  $C_5H_8O_2 = \text{Vol } 121.37$

$B + 2(5.6) - A$

$121.37 + 11.2 - 128.56 = \underline{4.01}$  aumento dovuto al legame doppio.

VIII. Cloruro di propile. . . .  $C_3H_7Cl = \text{Vol } 91.43$

Cloruro di allile. . . .  $C_3H_5Cl = \text{Vol } 84.24$

$B + 2(5.6) - A$

$84.24 + 11.2 - 91.43 = \underline{4.01}$ , aumento dovuto al legame doppio.

A questi esempi potrei ancora aggiungere il confronto tra l'etilbenzina e l'etilenbenzina (stirol) ma come già accennai a suo tempo, questo risultato non poteva riuscire soddisfacente, perchè dopo pochi istanti di riscaldamento lo stirol subisce un principio di polimerizzazione che progredisce rapidamente. In queste condizioni sfavorevoli mi sono meravigliato della grande approssimazione del risultato, che però naturalmente non può dare alcuna regola.

Etilbenzina  $C_8H_{10} - \text{Vol } 138.8$

Etilenbenzina  $C_8H_8 - \text{Vol } 130.9$  dunque

$B + 2(5.6) - A$

$139.0 + 11.2 - 138.9 = 3.2$ , come aumento dovuto al legame doppio.

Anche sopra una nuova strada alquanto simile possiamo giungere a risultati analoghi

Abbiamo visto che in molti casi:

$\text{Vol } C_2 = \text{Vol } H_4$  oppure  $\text{Vol } C = \text{Vol } H_2$ .

Se anche non lo sarà sempre ed esattamente, potremo però adoperare questa uguaglianza per ottenere risultati approssimativi. Ho già detto che considero i derivati aromatici come saturi, ammissione del resto che è già stata confermata implicitamente dalla concordanza dei risultati esposti. Ritornerò sopra questo argomento.

Dunque confrontando

IX. Fenol . . . .  $C_6H_5OH - \text{Vol } 103.6$  (Kopp)

Alcool allilico  $C_3H_5OH - \text{Vol } 74.10$

Sopra ho ammesso  $\text{Vol } C = \text{Vol } H_2$  dunque  $\text{Vol } 3C = \text{Vol } 6H$

ossia  $\text{Vol } 3C = 311.2 = 33.6$

Dunque partendo dal  $C_3H_5OH$  il valore del  $C_6H_5OH$  considerato non saturo sarà:

$74.10 + 33.6 = 107.70$ , ma sperimentalmente si trova 103.6.

Dunque :

107.7—108,6=4,1 valore del legame doppio nell'alcool allilico.

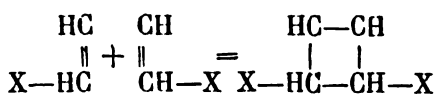
Abbiamo dunque ottenuto i risultati seguenti :

I.	Nel caprilene. . . .	4.07	aumento per 1 legame doppio
II.	Nel diallile. . . . .	8.00	„ 2 legami doppi
III.	Nel caprilene. . . .	3.93	„ 1 legame doppio
IV.	Nell'amilene. . . . .	3.98	„ 1 „
V.	Nel valerilene. . . .	8.23	„ 2 legami doppi
VI.	Nell'alcool allilico .	4.02	„ 1 legame doppio
VII.	Nell'acetato allilico.	4.04	„ 1 „
VIII.	Nel cloruro allilico .	4.04	„ 1 „
IX.	Nell'alcool allilico .	4.10	„ 1 „

Risultati che secondo il mio parere decidono definitivamente la quistione se sia influenzato il volume molecolare dalla presenza di un cosiddetto legame doppio.

Lo sperimento ci mostra che ad ognuno di questi legami doppi corrisponde un aumento di circa 4 unità nel volume molecolare, a due legami doppi un aumento di 8 unità.

Una osservazione interessante può trovare qui il suo posto. All'amilene noi assegniamo un legame doppio ed ammettiamo che nella polimerizzazione dell'amilene, i legami doppi di due molecole vicine si aprano e si saldino tra loro, formando un nucleo chiuso.



Questa supposizione viene confermata dalla esperienza.

Nella formazione del diamilene da due molecole di amilene debbono sparire due legami doppi, il valore di ognuno di questi in quanto al volume è di circa 4, di due dunque di circa 8 unità. Se dunque il nostro concetto di polimerizzazione è giusto, il diamilene dovrà mostrare un volume di circa 8 unità inferiore alla somma di due volumi molecolari dell'amilene semplice. Difatti Vol  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ =109.95  
dunque  $2.109.95=219.90$

Volume trovato per il diamilene  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}=211.31$

Differenza= 8.59

che corrisponde alla sparizione di due legami doppi ognuno dei quali avrebbe il valore 4.29 unità, che si avvicina al valore medio di 4. La differenza di 0,25 ossia del 5-6 % del valore non ci può sorprendere, perchè le sostanze che abbiamo confrontate non sono logicamente confrontabili. Deduciamo il volume di un nucleo chiuso dal doppio volume di una catena aperta, dunque oltre alle variazioni

dovute allo sparire dei doppi legami, forse saranno pure avvenute delle variazioni di volume dovute alla diversa forma di concatenazione nella quale sono entrati i carboni e queste variazioni si devono naturalmente riversare sulla differenza che abbiamo considerata come dovuta interamente al valore dei due doppi legami.

Seguendo una nuova strada diversa dalla prima si può provare ancora che il diamilene è un prodotto di polimerizzazione del  $C_5H_{10}$  e che è paragonabile alle sostanze sature in quanto all'impiego della valenza.

Se il prodotto  $C_{10}H_{20}$  è saturo il suo volume molecolare deve essere uguale a due volte il volume del pentane  $C_5H_{12}$  meno 4 volte il volume atomico dell'idrogeno, 5.6.

$$\text{Vol. } C_5H_{12} = 117.17 \quad \text{dunque:}$$

$$\text{Vol. } H_4 = 22.4$$

$$2(117.17) - 22.4 = 211.94$$

Per il volume del diamilene si trova = 211.31

Differenza — 63 in meno per il volume del prodotto polimerizzato. Questa mancanza di 0.63 unità trova un riscontro esatto nella mancanza di 0.59 unità, trovata ora per lo stesso diamilene, ma con un metodo diverso. Pare dunque che realmente in questa polimerizzazione oltre alle 8 unità dovute ai due legami doppi, spariscono ancora 0.6 unità di volume circa, per i cambiamenti avvenuti nella concatenazione degli atomi di carbonio saturi.

### *Sulla costituzione della benzina*

Riconosciuta la dipendenza del volume molecolare dal numero dei cosiddetti legami doppi contenuti in una molecola, non sarà privo d'interesse d'applicare i nuovi fatti trovati, allo studio del nucleo della serie aromatica; nella speranza di poter portare un piccolo contributo alla soluzione di una quistione che da più anni è stata studiata e discussa più di qualunque altra. Alla ben nota formola esagona della benzina a tre legami doppi di Kekulé, si sono contrapposti diversi altri simboli, specialmente per rappresentare in un modo più evidente, che queste non apparisca dalla formola di Kekulé, la provata equivalenza dei sei atomi d'idrogeno della benzina. La diversità dei simboli contrapposti sta principalmente nella esclusione dei legami doppi, distribuendo le valenze in modi diversi.

Se la benzina e gli idrocarburi da essa derivanti, posseggono realmente dei legami doppi, quali li ammettiamo nell'amilene, nel caprilene, nell'alcool alilico ecc., confrontando il volume molecolare

di un idrocarburo aromatico col volume di un idrocarburo saturo della serie grassa, contenente lo stesso numero di atomi di carbonio —dopo dedotto dal volume dell'idrocarburo della serie grassa, il volume di 8 atomi d'idrogeno, differenza di composizione di idrocarburi a ugual numero di carboni, appartenenti a queste due serie ( $C_6H_6$ — $C_6H_{14}$ ,  $C_7H_8$ — $C_7H_{16}$  ecc. ecc.),—dovremmo trovare una cifra che sia minore del volume trovato per l'idrocarburo aromatico, di circa 12 unità. Siccome ad ogni legame doppio corrisponde un aumento di circa 4 unità, ai tre legami polivalenti ammessi nella benzina dovrebbe corrispondere una differenza di circa 12 unità.

Lo sperimento contraddice nettamente queste deduzioni.

Abbiamo determinato il Vol. specifico dell'atomo d'idrogeno uguale a 5,6, otto atomi corrisponderanno a circa 44,8 unità.

Eseguiamo ora il calcolo sopra esposto per trovare la differenza dovuta ai legami doppi nella benzina, seppure ve ne sono.

Diisobutile  $C_8H_{18}$ —Vol.=184,49

Xilene . . ,  $C_8H_{10}$ —Vol. 139,67

$$184,49 - 44,8 = 139,69$$

Se prendiamo

Eptane . .  $C_7H_{16}$ —Vol.=162,56 (Thorpe)

Toluene. .  $C_7H_8$  —Vol.=117,97

avremo

$$162,56 - 44,8 = 117,76$$

Possiamo anche confrontare invece che con idrocarburi saturi, con quelli non saturi della serie grassa, levando al loro volume molecolare tante volte 4 unità quanti sono i legami doppi che contengono, In questa maniera otterremo un valore corrispondente ad un idrocarburo saturo della stessa formula ;

Caprilene  $C_8H_{16}$ —Vol mol.=177,22

Xilene . .  $C_8H_{10}$ — . . =139,67

avremo  $177,22 - 4 = 173,22 = C_8H_{16}$  saturo

da questo si deduce Vol.  $H_8 = 33,6$

$$173,22 - 33,6 = 139,62.$$

Possiamo anche qui fare uso della regola spesso esatta che Vol.  $C_2 =$  Vol.  $H_4$ , per ottenere risultati almeno approssimativi.

Confrontiamo il diallile a due legami doppi col toluene e con la benzina.

Diallile  $C_6H_{10}$ . . . . Vol.=125,82

Toluene  $C_7H_8$ . . . . Vol.=117,97

Benzina  $C_6H_6$ . . . . Vol. = 93,94

Il diallile non saturo ha due legami doppi, dunque.

$$125,82 - 2 \times 4 = 117,82 = C_6H_{10} \text{ saturo}$$

ammettendo come dissi Vol.  $C_2 = \text{Vol. } H_4$  sarà anche Vol.  $C = \text{Vol. } H_2$ .  
Perciò:

$$\text{Vol. } C_6H_{10} \text{ saturo} = \text{Vol. } C_7H_8 \text{ toluene}$$

$$\text{Abbiamo visto che Vol. } C_6H_{10} \text{ saturo} \dots\dots\dots = 117,82$$

$$\text{ed il volume del toluene è trovato} \dots\dots\dots = 117,97$$

$$\text{D'altra parte Vol. } C_6H_{10} \text{ saturo} = 117,82$$

$$- \text{Vol. } 4H = 22,4$$

$$\text{Sarà il volume di } C_6H_6 \dots\dots\dots 95,42.$$

che combina a 0,5 per cento vicino, col valore 95,9 trovato per la benzina.

Che vi possano essere delle piccole differenze si intende facilmente, giacchè abbiamo usato qui una regola non esatta; in oltre il valore impiegato per il volume atomico dell'idrogeno è un valore medio, il quale se contenesse un errore di solo 0,1 unità, avendolo dovuto, in alcuni casi, moltiplicare per 8 porterebbe già una inesattezza di 0,8 unità nel risultato. Però una tale differenza non la abbiamo riscontrata, perciò credo giustificato quel che ho espresso più sopra circa il valore medio dell'idrogeno, cioè che esso non includerà un errore maggiore di una unità nella prima decimale, il che corrisponderebbe ad una inesattezza del 1,8 % del valore totale.

Vediamo dunque che partendo da idrocarburi saturi della serie grassa e facendo l'operazione sopra discussa, invece di ottenere per gli idrocarburi aromatici dei valori che siano di circa 12 unità troppo piccoli, otteniamo invece sempre assai nettamente il valore stesso che l'esperienza ci ha fornito per il volume molecolare dei diversi idrocarburi benzinici. Essi non mostrano nessun aumento di volume che possa indicare l'esistenza di qualche legame doppio e non vi è, in quanto alla relazione dei volumi, nessuna differenza capitale tra la serie grassa e la serie aromatica. Le sostanze di queste due serie sono perfettamente paragonabili in quanto all'impiego della valenza e dal punto di vista acquistato mediante gli studi sul volume molecolare, si può negare l'esistenza dei legami doppi nel nucleo della benzina.

Mi si potrebbe fare osservare che quel che precede è quasi unicamente basato sul valore del volume atomico dell'idrogeno e che questo valore stesso, come si vede dalla tavola pag. 223, è stato determinato appunto, confrontando fra loro idrocarburi saturi della serie grassa ed idrocarburi aromatici; e che è perciò naturale, anche se il volume atomico dell'idrogeno fosse falso, ch'io possa trasfor-

mare i volumi molecolari di idrocarburi grassi in quelli di idrocarburi aromatici, che, insomma, io non faccia che ripetere, sotto un'altra forma, quel che avevo espresso colla tavola a pag. 223.

Questa obiezione però è di nessuna importanza.

È vero che tutte le ultime deduzioni riposano sul volume atomico dell'idrogeno, è vero altresì che questo valore fu determinato come ora si è detto,—ma d'altra parte è anche vero che questo volume atomico non è solo giusto per le relazioni tra idrocarburi grassi ed idrocarburi aromatici, ma la sua validità è stata dimostrata per classi diversissime di sostanze.

Difatti, l'incremento di volume di 4 unità per ogni cosiddetto legame doppio è stato dedotto identicamente secondo due processi diversi. L'uno assolutamente indipendente dal volume atomico dell'idrogeno, l'altro dipendente da questo.

Se, dunque, per questo scopo abbiamo potuto paragonare: idrocarburi grassi con idrocarburi aromatici, cloruri alcoolici con cloruri alcoolici, eteri della serie grassa con eteri della stessa serie, alcool grassi con alcool grassi, idrocarburi aromatici tra loro, alcool della serie aromatica con quelli della serie grassa, idrocarburi della serie grassa con altri della stessa serie—e sempre, impiegando lo stesso valore pel volume atomico dell'idrogeno, abbiamo ottenuto invariabilmente, come incremento dovuto al legame doppio, lo stesso numero, dedotto anche mediante l'altro processo indipendente da questo volume atomico dell'idrogeno;—dobbiamo necessariamente concludere che per tutte queste serie di corpi è valido il volume atomico dell'idrogeno, dedotto dal solo confronto di idrocarburi saturi della serie grassa, con idrocarburi aromatici.

Questo fatto per sè solo mi pare che porti in sè la migliore dimostrazione della perfetta confrontabilità di queste due serie, rispetto all'impiego della valenza.

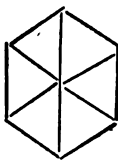
Non è la prima volta che, basandosi sullo studio delle proprietà fisico-chimiche della benzina, si sia tentato di discuterne la costituzione molecolare che fino a poco tempo fa era basata sulle sole proprietà chimiche di questa sostanza.

È però un fatto singolare che i tre tentativi fatti in questo senso non si accordano nei loro risultati. Due di essi rigettano l'ammissibilità di cosiddetti legami doppi ed il terzo li ammette, anzi considera come dimostrata la loro esistenza. Brühl nelle sue ricerche importanti sulle proprietà ottiche delle sostanze, fece vedere che la rifrazione molecolare delle sostanze liquide aumenta di un incremento costante per ogni legame doppio che si trovi nella molecola. Di più,



determinando la rifrazione molecolare della benzina e dei suoi derivati e confrontando i valori trovati con quelli che si calcolerebbero dalla formola molecolare, trova per tutti i derivati aromatici un aumento di potere rifrangente uguale a tre volte l'incremento attribuito ad ogni legame doppio. Il signor Brühl conclude perciò che la formola per la benzina di Kekulé, con tre legami doppi, rende conto, tanto delle proprietà chimiche che fisiche di questo idrocarburo.

Il signor Thomsen basandosi sulla determinazione dei calori di combustione di una serie di idrocarburi (Metane, Etane, Etilene, Acetilene, Dipropargile, Benzina) e sui rapporti tra i calorici di combustione di carboni a legami doppi e di altri a legami semplici, arriva alla conclusione che la benzina debba contenere non già tre legami doppi, ma invece soli legami semplici, come ciò è indicato nella formola:



Finalmente come ho fatto vedere in queste pagine, i risultati ottenuti nello studio dei volumi molecolari, portano alla conclusione, che non vi sia alcuna differenza quantitativa nell'impiego della valenza tra sostanze aromatiche e sostanze della serie grassa, che esse sono perfettamente confrontabili e che non si possa ammettere perciò una formola, per rappresentare la benzina, che contenga dei cosiddetti doppi legami. Anche queste conclusioni trovano facilmente la loro espressione nel simbolo di sopra.

Dimodochè i risultati di Thomsen ed i miei conducono alla stessa conclusione.

Mi astengo dal fare alcuna ipotesi sull'origine di questa manifesta discrepanza tra i risultati di Brühl e quelli miei, sperando che dei fatti sperimentali, un giorno permetteranno a questo valente indagatore di darne la spiegazione.

### *Dell' Ossigeno.*

La variabilità del volume atomico di questo elemento o, per dir meglio, la variabilità del contributo che porta l'ossigeno al volume totale di una molecola, nella quale entri in certe date condizioni, è

già stata indicata da Kopp. Come media delle sue determinazioni egli ammise il valore di 7,8 per un atomo d'ossigeno legato contemporaneamente a due atomi diversi ( $-\text{O}-$ ), e il numero 12,2 quando le due valenze fossero saturate da un solo atomo polivalente ( $\text{O}=\text{}$ ) <sup>(1)</sup>.

Le deduzioni che dovrò fare dall'esteso materiale finora acquistato, sono assai varie e meno semplici di quelle di H. Kopp.

Premetterò che il valore dell'ossigeno è una funzione molto complessa del peso e della costituzione molecolare, ma ciò non ostante è possibile di riscontrare delle regolarità, che stanno in intima relazione colle proprietà chimiche delle sostanze.

Per acquistare dei valori per l'ossigeno alcoolico possiamo, per esempio, confrontare i volumi molecolari degli alcoli, dei fenoli o degli eteri, cogli'idrocarburi corrispondenti.

		Volumi	Diff.	Autori
Fenol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	103.6	7.7	K
Benzina . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_6$	95.9		S
Anisol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$	125.2	7.3	S
Toluene . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	117.9		S
Fenetol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$	148.5	9.6	S
Etilbenzina . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$	138.9		S
Epichloridrina . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$	87.2	7.0	S
( <sup>2</sup> )Cloruro d'allile (sat.)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	80.2		S
Alcool amilico . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	122.7	5.6	S
Pentane . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	117.1		S
Etere metilsalicilico	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$	156.4	7.2	K
Etere benzoico. . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOCH}_3$	149.2		K
Alcool benzilico . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$	123.5	5.6	K
Toluene. . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	117.9		S

Potremo anche dedurre i volumi delle aldeidi dai volumi degli acidi rispettivi, per avere nuovi valori dell'ossigeno alcoolico.

(1) Chiamerò per brevità :

Ossigeno alcoolico quello segnato  $-\text{O}-$

Ossigeno aldeidico quello segnato  $\text{O}=\text{}$

(2) Deducendo dal volume trovato nel cloruro d'allile le quattro unità corrispondenti al legame doppio, si avrà il volume di  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  saturo,

		Volumi	Diff.	Autori
Acido acetico. . . .	$\text{CH}_3\text{—COOH}$	63.2		K
Aldeide acetica. . .	$\text{CH}_3\text{—C}_\text{H}^\text{O}$	56.7	6.5	K
Acido propionico .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—COOH}$	85.8		K
Aldeide propionica.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_\text{H}^\text{O}$	74.8	11.0	P
Acido butirrico . .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{—COOH}$	108.6		S
Aldeide butirrica .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{—C}_\text{H}^\text{O}$	96.0	12.6	P
Acido valerianico .	$\text{C}_4\text{H}_9\text{—COOH}$	130.2		K
Aldeide valerica . .	$\text{C}_4\text{H}_9\text{—C}_\text{H}^\text{O}$	118.2	11.9	K
Acido benzoico. . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$	126.7		K
Aldeide benzoica .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_\text{H}^\text{O}$	118.3	8.4	K

Sappiamo che due atomi d'idrogeno portano un aumento di volume di 11.2 unità. Deducendo questa cifra dal volume trovato per l'acqua, avremo un nuovo valore per l'ossigeno alcoolico.

$$\text{Vol. H}_2\text{O} = 18.7 - 11.2 = 7.5$$

I valori così trovati per l'ossigeno alcoolico mostrano grandi oscillazioni e sono lontanissimi dall'offrire una regolarità qualunque.

Dovremo dunque concludere che non è possibile di stabilire per l'ossigeno legato colle sue due valenze a due altri atomi distinti, un valore fisso.

Abbiamo veduto nelle pagine antecedenti, che un cosidetto legame doppio tra due atomi di carbonio, accresce invariabilmente il volume molecolare di 4 unità.

Anche il legame doppio tra carbonio e ossigeno ha la proprietà di accrescere potentemente il volume della molecola, ma, come subito si vedrà, l'aumento non mostra un valore ben costante.

Conosciamo il volume inerente a due atomi d'idrogeno (11.2), se dunque dal volume di un alcool, leviamo la costante 11.2, la differenza del prodotto ottenuto e del volume dell'aldeide corrispondente, ci deve dire quale sia la differenza tra l'ossigeno aldeidico e l'ossigeno alcoolico. Vedremo, come lo disse già H. Kopp, che il volume dell'ossigeno aldeidico è sempre superiore al volume dell'ossigeno alcoolico, purchè le sostanze confrontate siano nel resto della molecola, costituite analogamente.

La tavola seguente ci dà dunque sotto il nome di « Differenze » l'indicazione diretta di quanto sia aumentato il volume dell'ossigeno, passando dalla forma alcoolica a quella aldeidica.

		Volumi		Diff.	Autori
Aldeide acetica . . .	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	=	56.7		K
Alcool etilico . . . .	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	=	62.18—11.2	5.7	K
Aldeide propilica . .	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	=	74.86		P
Alcool propilico . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	=	81.3 — 11.2	4.76	S
Aldeide isobutilica .	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	=	96.03		P
Alcool isobutilico . .	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	=	101.63—11.2	5.60	S
Aldeide isoamilica .	$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	=	118.34		P
Alcool isoamilico . .	$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	=	122.7—11.2	6.84	S
Acetone . . . . .	$(\text{CH}_3)_2 = \text{CO}$	=	77.08		S
Alcool isopropilico .	$(\text{CH}_3)_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	=	80.76—11.2	7.52	S
Metilessilchetone . .	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{smallmatrix} > \text{CO}$	=	186.64		S
Alcool caprilico . . .	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{smallmatrix} > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	=	191.29—11.2	6.55	S
Aldeide benzoica . .	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	=	118.3		K
Alcool benzilico . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	=	123.5 — 11.2	6.0	K

Si ammette che la paraldeide si formi da tre molecole di aldeide acetica per concatenazione degli atomi d'ossigeno, che da aldeidici che erano, diventano, come li ho chiamati, alcoolici.

Se questo è vero, i volumi di queste due sostanze (1) debbono mostrare una differenza di tre volte la differenza che passa tra un atomo d'ossigeno aldeidico ed un alcoolico. Come vediamo dall' ul-

(1) Per rendere confrontabili i due valori bisogna naturalmente moltiplicare per 3 il volume dell'aldeide semplice.

tima tabella questo valore oscilla intorno a 6 unità ma tra limiti assai larghi.

## Volumi Differenze

Aldeide. . . . .	$C_2H_4O$	56.73 = 170.1	19.4
Para-aldeide. . .	$C_6H_{12}O_3$	. . . . . 150.7	
		$\frac{19.4}{3} = 6.46$	

Questo fatto può servire da conferma alla formola di Erlenmeyer, confermata anche dalle ricerche ottiche di Brühl.

Vediamo dunque chiaramente che quando in una molecola un ossigeno alcoolico viene sostituito da un altro che sia legato con doppia valenza col carbonio, il volume molecolare è accresciuto fortemente.

L'accrescimento però, prodotto da questa sostituzione, non si lascia esprimere da una costante e le variazioni che vi si verificano sono, secondo il mio parere, troppo grandi per potersi attribuire a errori di osservazione. Anzi io credo che il valore dell'ossigeno, che ho chiamato aldeidico, non sia costante e che le variazioni che si osservano, siano intimamente legate colla natura della sostanza. Citerò alcuni fatti che parlano in favore di quanto dico.

Se da un alcool primario, passiamo all'acido corrispondente, lasciamo intatta la costituzione della molecola e sostituiamo solo un atomo di ossigeno a due atomi di idrogeno, se dunque compariamo i volumi di un acido e dell'alcool rispettivo, la differenza dei volumi sarà anche la differenza tra il valore dell'ossigeno introdotto e del volume dei due atomi d'idrogeno eliminati (1). A queste differenze poi, basta aggiungere il valore di due atomi d'idrogeno (11.2), per ottenere il valore corrispondente al solo atomo d'ossigeno aldeidico.

## Volumi Differenze Autori

Acido formico . . .	$CH_2OH$	41	- 1.7	K
Alcool metilico . . .	$CH_3OH$	42.70		S
Acido acetico . . . .	$CH_3-CO_2H$	63.2	+ 1.02	K
Alcool etilico . . . .	$CH_3-CH_2OH$	62.18		S

(1) Sarebbe forse più esatto di dire: « la differenza dei volumi, sarà anche la differenza tra il valore del gruppo  $C=O$  ed il valore del gruppo  $CH_2$ . »

Acido propionico . .	$C_2H_5 - C_{OH}^O$	83.8	+4.5	K
Alcool propilico . .	$C_2H_5 - C_{OH}^{H_2}$	81.3		S
Acido butirrico. .	$C_3H_7 - C_{OH}^O$	107.8	+6.2	S
Alcool butilico . . .	$C_3H_7 - C_{OH}^{H_2}$	101.6		S
Acide isobutirrico .	$C_3H_7 - C_{OH}^O$	108.6	+7.0	S
Alcool isobutilico .	$C_3H_7 - C_{OH}^{H_2}$	101.6		S
Acido valerianico .	$C_4H_9 - C_{OH}^O$	130.2	+7.5	K
Alcool amilico . . .	$C_4H_9 - C_{OH}^{H_2}$	122.7		S

Questo specchietto mostra che nel primo termine il volume dell'ossigeno aldeidico è minore di quello dei due atomi d'idrogeno che aveva sostituiti, nel secondo termine già è maggiore e da questo cresce rapidamente col salire nella serie omologa.

Se ora vogliamo calcolare i volumi stessi, corrispondenti al nuovo atomo di ossigeno,—secondo quello che già dissi, avremo:

Nell'acido formico . . . .	$11.2 - 1.7 = 9.5$	} Valori dell'ossigeno aldeidico
• acetico . . . .	$11.2 + 1.0 = 12.2$	
• propionico . .	$11.2 + 4.5 = 15.7$	
• butirrico . . .	$11.2 + 6.2 = 17.4$	
• isobutirrico. .	$11.2 + 7.0 = 18.2$	
• valerianico . .	$11.2 + 7.5 = 18.7$	

Siccome è principalmente la vicinanza dell'ossigeno aldeidico nel carbossile che dà all'ossidride di questo le proprietà acide, era da aspettarsi che variando la natura di questo atomo d'ossigeno, variassero anche le proprietà generali della molecola.

Salendo nella serie omologa di questi acidi, aumenta il volume dell'ossigeno aldeidico, decrescono le velocità iniziali di eterificazione, decrescono i calorigi di neutralizzazione.

Più tardi quando avrò trattato più estesamente del vero significato del cosiddetto legame doppio, farò rilevare l'intimo legame che esiste fra queste tre manifestazioni della diversità di natura degli acidi omologhi.

Prima di chiudere questo capitolo credo dover esporre ancora

una relazione assai spiccata e netta che esiste tra la somma dei volumi di un acido ed un alcool da un lato, ed il volume dell'etere che da questi due si può formare.

Un etere si forma nella combinazione di un acido con un alcool, mentre si elimina una molecola d'acqua. Si dovrebbero dunque trovare delle differenze costanti tra il volume dell'etere e la somma dei volumi dell'acido e dell'alcool, che l'hanno generato. Di più questa differenza costante dovrebbe essere eguale al volume molecolare dell'acqua (18,7).

L'esperienza contraddice nettamente queste induzioni.

Per brevità scrivo tutto in formole e tralascio tutte le indicazioni non strettamente necessarie.

	Volumi	Differenze	Autori
Vol II—COOH + Vol CH <sub>3</sub> OH	83.7	21.13	S
Vol H—COOCH <sub>3</sub>	62.57		
Vol H—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + Vol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	103.18	18.61	S
Vol HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84.57		
Vol HCOOH + Vol C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	122.27	15.59	P
Vol H—COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	106.68		
Vol HCOOH + Vol C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	142.63	11.80	S
Vol H—COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	130.74		
Vol HCOOH + Vol C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	163.7	10.5	S
Vol HCOOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	153.2		
Vol CH <sub>3</sub> —COOH + Vol CH <sub>3</sub> OH	105.9	22.24	S
Vol CH <sub>3</sub> —COOCH <sub>3</sub>	83.66		
Vol CH <sub>3</sub> —COOH + Vol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	125.38	19.70	S
Vol CH <sub>3</sub> —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	105.68		
Vol CH <sub>3</sub> —COOH + Vol C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	144.47	15.91	S
Vol CH <sub>3</sub> —COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	128.56		
Vol CH <sub>3</sub> —COOH + Vol C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	164.83	12.32	S
Vol CH <sub>3</sub> —COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	152.51		
Vol CH <sub>3</sub> —COOH + Vol C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	185.9	11.34	S
Vol CH <sub>3</sub> —COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	174.56		

	Volumi	Differenze	Autori
Vol $C_2H_5COOH + Vol\ CH_3OH$ Vol $C_2H_5-COOCCH_3$	128.5 104.25	24.26	S
Vol $C_2H_5COOH + Vol\ C_2H_5OH$ Vol $C_2H_5-COOC_2H_5$	147.98 127.83	20.15	S
Vol $C_2H_5-COOH + Vol\ C_3H_7OH$ Vol $C_2H_5-COOC_3H_7$	167.07 150.70	16.37	S
Vol $C_2H_5-COOH + Vol\ C_4H_9OH$ Vol $C_2H_5-COOC_4H_9$	187.38 174.57	12.81	P
Vol $C_2H_5-COOH + Vol\ C_5H_{11}OH$ Vol $C_2H_5-COOC_5H_{11}$	208.5 196.96	11.54	S
Vol $C_3H_7-COOH + Vol\ CH_3OH$ Vol $C_3H_7-COOCCH_3$	150.56 126.00	24.56	K
Vol $C_3H_7COOH + Vol\ C_2H_5OH$ Vol $C_3H_7CONC_2H_5$	170.03 150.25	19.78	S
Vol $C_3H_7COOH + Vol\ C_3H_7OH$ Vol $C_3H_7COOC_3H_7$	189.42 174.10	15.32	P
Vol $C_3H_7COOH + C_4H_9OH$ Vol $C_3H_7COOC_4H_9$	209.43 199.5	9.93	P
Vol $C_3H_7COOH + Vol\ C_5H_{11}OH$ Vol $C_3H_7-COOC_5H_{11}$	230.55 221.03	9.52	P
Vol $C_4H_9COOH + Vol\ CH_3OH$ Vol $C_4H_9COOCCH_3$	172.86 149.53	23.33	P
Vol $C_4H_9COOH + Vol\ C_2H_5OH$ Vol $C_4H_9COOC_2H_5$	192.33 173.13	19.20	K
Vol $C_4H_9COOH + Vol\ C_3H_7OH$ Vol $C_4H_9COOC_3H_7$	211.42 198.18	13.24	P
Vol $C_4H_9COOH + Vol\ C_4H_9OH$ Vol $C_4H_9COOC_4H_9$	231.73 218.9	12.83	K
Vol $C_4H_9COOH + Vol\ C_5H_{11}OH$ Vol $C_4H_9COOHC_5H_{11}$	252.85 244.00	8.85	K



Risulta da questo specchietto, che le differenze, tra gli eteri da un lato e la somma dell'acido e dell'alcool corrispondente, dall'altro, diminuiscono rapidissimamente man mano si sale nella serie omologa.

Oppure possiamo esprimere il significato di questa tabella dicendo: che il volume corrispondente alla molecola di acqua che si elimina nell'atto dell'eterificazione è tanto più piccolo, quanto maggiore è il peso molecolare dell'alcool.

In queste tavole però abbiamo preso come la costante di ognuno dei cinque gruppi l'acido, e come variabile i diversi alcoli, ottenendo così dei valori decrescenti coll'aumentare del peso molecolare. Se invece prendiamo per costante l'alcool e per variabile l'acido, ossia se ordiniamo tutte queste sostanze in cinque gruppi, dei quali ognuno contenga gli eteri di tutti cinque gli acidi collo stesso alcool, i risultati saranno molto diversi.

Non credo necessario di riscrivere sotto questa nuova forma tutte le tabelle relative.

Farò osservare che tutti gli eteri metilici si trovano i primi di ognuno dei cinque gruppi, tutti gli eteri etilici i secondi, i propilici i terzi ecc. ecc. Potremo dunque scrivere direttamente le differenze per gruppi, senza dover riscrivere tutte le formole.

Gruppo metilico	21.13	22.24	24.26	24.56	23.33
» etilico	18.61	19.70	20.15	19.78	19.20
» propilico	15.59	15.91	15.44	15.32	13.24
» butilico	11.89	12.32	12.81	9.93	12.83
» amilico	10.5	11.34	11.54	9.52	8.85

Queste differenze non sono costantissime per ogni gruppo, ma certo si avvicinano sensibilmente a dei valori fissi. Non discuto per ora a cosa si debbano attribuire le oscillazioni, ma il fatto che le maggiori deviazioni si verificano negli eteri alti del butile e dell'amile che furono studiati da Pierre, e dei quali ho ragione a credere che abbiamo forniti risultati alquanto erronei, mi fa sospettare che queste oscillazioni siano dovute a valori inesatti per alcuni eteri. D'altra parte invece non è ammissibile un errore maggiore di 4 o 5 unità della prima decimale, al massimo, per la somma degli alcoli coi rispettivi acidi.

La conclusione che ci suggerisce la vista dello specchietto surriferito è secondo il mio parere la seguente: Il restringimento di volume nell'atto dell'eterificazione di un dato alcool con qualunque siasi acido della serie omologa  $C_nH_{2n}O_2$  è circa costante, il che farebbe supporre che nella condensazione, oppure, nella eterifica-

zione è l'alcool che perde l'ossidrile e non l'acido. Questo ossidrile è il costituente della molecola d'acqua di condensazione, che per ogni alcool ha un valore speciale indipendente dalla natura dell'acido. Credo che per ora non si sia abordata ancora la quistione se sia l'acido o l'alcool che nell'atto della cterificazione fornisce l'ossigeno eliminato. Cercherò in seguito di discutere questo sperimentalmente.

## CONCLUSIONI GENERALI

In una sua ultima Memoria I. W. Brühl (1) dopo avere studiato estesamente le proprietà rifrangenti delle sostanze liquide e dopo di avere confrontati i risultati di questi studi con quelli di Berthelot (2), Favre, Silbermann (3), Longinine ed altri, sui calorici di combustione di queste stesse sostanze, arriva alle seguenti importanti conclusioni:

Il legame doppio tra carbonio e carbonio aumenta tanto il potere rifrangente dei corpi, quanto anche il loro calorico di combustione. Le stesse proprietà gode anche il legame doppio tra carbonio e ossigeno, ma non nello stesso grado. Come si vede questi risultati sono perfettamente paralleli a quelli esposti nella presente memoria. La presenza di un legame doppio accresce fortemente il volume molecolare delle sostanze, come ne innalza il calorico di combustione e la potenza rifrangente per la luce. Queste tre diverse manifestazioni fisiche, della natura intima delle sostanze sono dunque in pieno accordo o lo debbono essere necessariamente come emanazioni visibili di una unica causa, per noi ancora quasi ignota, ma alla quale, partendo dal concetto della valenza costante, abbiamo dato il nome di legame doppio.

Questa costanza della valenza però, è inammissibile, come regola generale. Le numerose sostanze inorganiche come CO, NO, ed altre molte, meno semplici, provano che le legge che presiede alla congiunzione degli atomi, non è tanto semplice quanto ce lo siamo figurati finora. Molti chimici e fisici consideravano già come assai probabile questo fatto, ma solo il Brühl ha potuto enunciarlo, basandosi sopra una serie di fatti sperimentali e sopra argomentazioni che secondo il mio parere sono inconfutabili.

(1) *Annalen* 211 p. 121.

(2) *Essai de mécanique chimique*.

(3) *Jahresbericht* 1852 p. 21.

Cercherò di riassumere brevemente le sue considerazioni in proposito.

Abbiamo visto che in quei composti nei quali fino ad oggi si ammettevano uno o più legami doppi, si accresce il calorico di combustione, la potenza rifrangente per la luce ed il volume molecolare in confronto al valore che hanno queste costanti fisiche in composti isomeri ai primi, ma saturi.

L'energia di un composto risulta :

1° dal calore impiegato per l'innalzamento di temperatura, ossia per l'aumento della forza viva delle sue particelle mosse.

2° dal calore impiegato, per vincere l'attrazione mutua delle singole particelle, per operare insomma quel che chiamiamo la disgregazione.

Secondo Clausius (Memoria 6 p. 270) la forza viva degli atomi è dipendente *solo* dalla temperatura e non dall'ordinamento delle particelle nella molecola. Ma la forza viva di sostanze isomere, a temperature uguali deve essere sempre la stessa, contenendo, queste sostanze, nelle loro molecole lo stesso numero di atomi della stessa specie. La causa dunque del variabile valore del calorico dell'energia di sostanze isomere, come questo si palesa nel diverso loro calorico di combustione, dovrà cercarsi unicamente nella diversa disgregazione operata nelle loro molecole e ad una energia maggiore corrisponderà una disgregazione più avanzata, un maggior indebolimento dei legami tra atomo ed atomo.

Ma siccome si è provato che le sostanze a cosiddetti legami doppi, hanno un calorico di combustione e perciò una energia maggiore che non i loro isomeri, ai quali fanno difetto i legami doppi, ne segue che la disgregazione delle prime sarà più avanzata e i legami tra i loro atomi più indeboliti.

Il cosiddetto legame doppio corrisponde perciò, non già ad una attrazione più intima, ma bensì ad una attrazione diminuita tra gli atomi. L'ammettere legami doppi è in contraddizione coi fatti e le sostanze nelle quali questi legami si ammettevano, sono sostanze non sature. E la loro affinità, non solamente è impiegata in tutta la sua estensione, ma invece tra gli atomi non saturi ha luogo una attrazione anche più debole di quel che non corrisponda ad uno dei nostri legami semplici.

I risultati esposti nella presente memoria vengono a confermare chiarissimamente queste conclusioni, giacchè solo ammettendo questi legami più deboli, mi sia concesso di chiamarli « lacune », sono intelligibili i risultati ottenuti dallo studio dei volumi molecolari.

I lavori di Kopp <sup>(1)</sup>, dimostrano che il volume atomico dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto si accrescono quando con legami multipli sono legati ad altri atomi, ed io ho provato lo stesso per il carbonio.

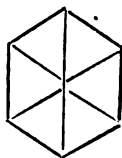
Sarebbe poco agevole di capire come due atomi che si attraggano più fortemente che questo non avvenga con un solo legame, occupino ciò non ostante degli spazi maggiori, mentre accettando le deduzioni sopra esposte, ammettendo dunque delle lacune, un distanziamento maggiore invece dei legami più intimi, i risultati ottenuti nello studio dei volumi molecolari non solo diventano intelligibili ma diventano inevitabili.

Tutte le reazioni delle sostanze non sature vengono a confortare il modo di vedere fin qui esposto. Dovunque si metta in contatto con un gruppo che d'ora innanzi chiamerò « a lacuna », o certi elementi liberi come bromo e cloro o certe combinazioni come acido cloridrico o iodidrico ecc., essi vengono istantaneamente assorbiti. Se la lacuna esiste fra carbonio e ossigeno, se dunque si tratti di aldeidi, acetoni, ossidi di alchileni, tutte le sostanze accennate ed anche altre molte, come ammoniaca, bisolfiti, idrogeno, ossigeno ecc. si aggiungono energicamente, prova della insufficiente saturazione dei composti. Sappiamo che le sostanze a catena di carboni interrotti da una lacuna, all'ossidazione si scindono precisamente al punto dove finora si segnava il legame doppio, prova che questo deve presentare il punto di minore resistenza. Anche il fatto che gli acetoni, sotto l'influenza di agenti ossidanti si spezzino sempre vicino al carbonio che porta l'ossigeno, deve essere in relazione colla lacuna esistente tra questo elemento ed il carbonio.

Vorrei ancora far notare alcune considerazioni circa la costituzione del nucleo aromatico. Brühl avendo trovato per il potere rifrangente delle sostanze di questa serie un incremento corrispondente a 3 volte quello prodotto da una lacuna ordinaria come sarebbe p. es. quella del gruppo allilico, — vorrebbe ammettere nella benzina 3 lacune simmetricamente disposte. E sebbene queste debbano grandemente diminuire la stabilità del nucleo egli ammette ciò nonostante la loro esistenza, facendo osservare che ad onta della loro presenza debilitante, l'essere i sei atomi di carbonio ordinati a nucleo chiuso, potrebbe aumentare di tanto l'attrazione tra i diversi carboni, da produrre un edificio di grande resistenza.

(1) Faccio osservare che anche Brühl adduce i lavori di Kopp e anche quelli ancora poco concludenti di Buff, in conferma delle deduzioni generali.

Senza volere discutere o criticare questo concetto, mi sia permesso di fare osservare che sparisce la necessità di qualunque ipotesi, considerando la quistione dal punto di vista acquistato mediante i miei studi sui volumi molecolari, che sono d'accordo, come sopra dissi coi risultati di I. Thomsen. Risulta dai miei sperimenti la perfetta confrontabilità delle sostanze aromatiche con quelle della serie grassa, e la necessità di non ammettervi delle lacune. Accettando, per esempio, come espressione della costituzione del nucleo della benzina, il simbolo :



la stabilità della sostanza non è più in contradizione colla forma del simbolo. Oppure per ispiegarmi meglio: secondo le mie osservazioni, non essendovi nella benzina dei legami doppi, che ora dovrebbero sostituirsi con lacune: — nulla osta all'accettazione della proposta di sostituire al concetto del legame doppio il concetto della lacuna.

Il nuovo concetto acquistato sul significato del cosiddetto legame doppio, che, accrescendo il volume molecolare, non corrisponde che ad una disgregazione più avanzata, ad un distaccamento maggiore tra gli atomi nella molecola, ci consiglia di abbandonare l'espressione « volume atomico di un elemento. »

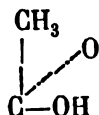
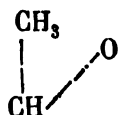
Difatti il contributo portato da un atomo al volume totale di una molecola, non può risiedere nel volume di questo atomo, ma risiede nel volume della sfera d'azione a lui propria ossia nella distanza che lo separa dagli altri atomi nella molecola.

Variando questa distanza, varierà il volume totale della molecola e sarà tanto maggiore quanto più sarà avanzata la disgregazione tra gli atomi che la compongono.

Forse sarebbe più esatto di sostituire alla parola « volume atomico » di un elemento l'espressione: « sfera atomica » o « sfera molecolare, » di questo elemento.

Il signor Brühl ha proposto di esprimere nelle nostre formole, il nuovo concetto che deve sostituire quello del doppio legame, ponendo a maggior distanza relativa gli atomi che prima si univano con due affinità, ma che ora dobbiamo considerare come non saturi e come più distanziati tra loro.

L'aldeide, l'acido acetico, l'etilene diverrebbero :



indicando col tratto allungato un'attrazione anche minore di quella che lega i due atomi d'idrogeno nella molecola dell'idrogeno e che per ora si considera come la minima manifestazione o come unità della misura di valenza.

Questa proposta accettabilissima, non mi pare che basti più, quando occorra il caso di dovere esprimere che in una serie di sostanze analogamente costituite, due atomi non saturi, si attraggono tra loro con una forza variabile, secondo il termine della serie omologa nel quale si trovano. Senza però che questa attrazione giunga mai al valore di una valenza normale.

Se non m'inganno credo di potere addurre un tale caso.

Abbiamo visto a pag. 236 che nella serie omologa degli acidi grassi, il volume dell'atomo di ossigeno non saturo, o aldeidico, aumenta rapidamente col salire nella serie. Se l'aumento di volume, come si è visto, corrisponde ad un distanziamento maggiore degli atomi, dobbiamo ammettere che quest'atomo di ossigeno non saturo si trovi a distanze sempre maggiori dal carbonio, man mano cresce il peso della molecola. Giacchè l'acidità dell'ossidrile negli acidi è dovuta alla vicinanza dell'atomo d'ossigeno, cosiddetto aldeidico, più questo sarà vicino, più saranno pronunziate le proprietà acide del carbossile, più sarà lontano, meno sarà sensibile la sua influenza, e diminuirà l'energia dell'acido. Nel nostro caso perciò, l'acido formico deve essere l'acido più energico, perchè in esso il volume dell'ossigeno aldeidico è il più piccolo, cioè quest'atomo si trova in grande prossimità dell'ossidrile; l'acido valerianico invece sarà il più debole tra questi acidi perchè all'ossigeno aldeidico vi corrisponde un valore altissimo, che significa una lontananza assai grande di questo ossigeno e perciò una influenza acidificante molto minore.

Con queste conclusioni sono in bella armonia gli studi di Louguinine sui calorici di neutralizzazione degli acidi mediante la potassa disciolta, e le ricerche di Menshutkin, sulla celerità iniziale di eterificazione degli acidi.

I. I calorici di neutralizzazione sono calcolati per 1 grammo di sostanza :

Acido formico  
" acetico

H—COOH —2898 cal.  
CH<sub>3</sub>—COOH —2298 .

Acido butirrico  $C_3H_7-COOH-1628$  cal.

» isobutirrico  $C_3H_7-COOH-1628$  »

» valerianico  $C_4H_9-COOH-1424$  »

## II. Celerità iniziale di eterificazione (sistema isobutilico).

Acido formico — 61.69

» acetico — 44.36

» propionico — 41.18

» butirrico — 33.25 acido isobutirrico 29.03

» caprilico — 33.08

» octilico — 30.86

Questi due ordini di fatti confermano la conclusione tirata dai diversi valori del volume, attribuibili all'ossigeno aldeidico negli acidi della serie grassa, e sono perciò anche una conferma indiretta di quanto si è esposto sulla vera natura del cosiddetto legame doppio.

Credo che i risultati più importanti della presente ricerca si possano esprimere come segue:

1) I volumi specifici del carbonio e dell'ossigeno sono variabili. Essi variano col variare della concatenazione atomica.

2) La presenza di un cosiddetto legame doppio aumenta invariabilmente il volume molecolare. Per ognuno di questi legami tra carbonio e carbonio, l'aumento è di quattro unità.

3) Il nucleo della benzina non può contenere legami doppi, ma soli legami semplici

4) I cosiddetti legami doppi non esistono; dove finora si ammettevano, bisogna sostituirvi delle lacune, degli atomi non saturi, a legami meno intimi di quel che lo siano i legami semplici comunemente ammessi.

## Risultati sperimentali.

K=Kopp. P=Pierre. T=Thorpe. P.P=Pisati e Paternò. B=Buff.

	Volumi molecolari	Risultati di altri
1 Acqua . . . . . $H_2O$	18.73	18.73 K. Rossetti
2. Pentane secon- dario. . . . . $C_5H_{12}$	117.17	
3 Esane normale. $C_6H_{14}$	139.72	
4 Diisobutile . . . $C_8H_{18}$	184.49	184.5 K. 184.83 T
5 Diisomile . . . $C_{10}H_{22}$	231.31	

	Volùmi molecolari	Risultati di altri
6 Amilene . . . . $C_5H_{10}$	109.95	
7 Caprilene. . . . $C_8H_{16}$	177.22	
8 Diamilene . . . $C_{10}H_{20}$	211.31	
9 Diallile . . . . $C_6H_{10}$	125.82	126.42 B
10 Benzina. . . . $C_6H_6$	95.94	95.94 K. 95.94 P.P.
11 Toluene. . . . $C_6H_5-CH_3$	117.97	
12 Metaxilene . . . $C_6H_4(CH_3)_2$	139.67	
13 Etilbenzina. . . $C_6H_5-C_2H_5$	138.95	
14 Stirol. . . . . $C_6H_5-C_2H_3$	130.91	
15 Propilbenzina normale . . . $C_6H_5-C_3H_7$	161.82	
16 Mesitilene . . . $C_6H_5(CH_3)_3$	162.40	
17 Etiltoluene . . , $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$	161.95	
18 Cimene. . . . . $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	184.46	184.38 P.P. 183.5 K
19 Trementina , . $C_{10}H_{16}$	182.85	
20 Carvene . . . . $C_{10}H_{16}$	190.40	
21 Cloroformio . . $CHCl_3$	84.56	84.53 T. 84.63 P.
22 Tetracloruro di carbonio. . . $CCl_4$	103.66	103.68 T. 103.98 P.
23 Cloruro d'etilene $CH_2Cl-CH_2Cl$	85.24	85.34 T. 85.45 P
24 Id. d'etilidene. $CHCl_2-CH_3$	88.56	88.96 T
25 Tricloroetane . $CH_2Cl-CHCl_2$	102.79	
26 Percloroetilene. $CCl_2-CCl_2$	114.21	
27 Cloruro di prop. $C_3H_7Cl$	91.43	91.35 P
28 Id. di allile . . $C_3H_5Cl$	84.22	
29 Epicloridrina. . $C_3H_5OCl$	87.11	87.29 T.
30 Clorobenzina. . $C_6H_5Cl$	114.28	
31 Clorotoluene. . $C_6H_4(CH_3)Cl$	134.91	
32 Cloruro di ben- zile. . . . . $C_6H_5-CH_2Cl$	133.47	
33 Alcool metilico. $CH_3OH$	42.71	42.1 K. 42.37 P.
34 Id. etilico . . . $C_2H_5OH$	62.18	62.0 K. 61.57 P.
35 Id. propilico . . $C_3H_7OH$	81.28	81.34 P.
36 Id. isopropilico. $C_3H_7OH$	80.76	
37 Id. butilico. . . $C_4H_9OH$	101.58	
38 Id. isobutilico . $C_4H_9OH$	101.63	101.99 P.
39 Id. alilico . . . $C_3H_5OH$	74.10	74.19 T. 73.9 Tollens
40 Id. amilico. . . $C_5H_{11}OH$	122.74	122.7 P. 123.5 K.



Volumi  
molecolari      Risultati di altri

41 Dimetiletilcar- binol . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})$	121.26	
42 Alcool caprilico. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$		191.29	
43 Metilexilchetone $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$		186.64	
44 Acetone . . . . , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$		77.08	77.09 K. 76.78 T.
45 Furfurol . . . . $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$		95.53	
46 Paraldeide . . . $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$		159.74	
47 Dimetilacetal. . $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$		110.81	
48 Dietilacetal, . . $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$		159.90	
49 Acido butirrico $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		107.85	107.7 P.
50 Id. isobutirrico $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		108.57	106.6 K.
51 Anisol . . . . . $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$		125.18	
52 Fenetol . . . . . $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$		148.50	
53 Formiato metil. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$		62.57	63.2 K.
54 Id. etilico . . . $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$		84.57	84.7 K,
55 Id. butilico. . . $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$		130.74	130.64 P.
56 Id. amilico . . . $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$		153.21	
57 Acetato metilico $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$		83.66	83.5 K.
58 Id etilico. . . . $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		105.70	107.2 K.
59 Etere cloracetico $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$		123.09	
60 Id. dicloracetico $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$		143.44	
61 Id. tricloracetico $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$		163.85	
62 Acetato propilico $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$		128.56	128.82 P.
63 Id. allilico . . . $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$		121.37	
64 Id. butilico. . . $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$		152.51	
65. Id. amilico. . . $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$		174.59	
66 Propionato me- tilico . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	104.24	
67 Id. etilico . . . $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$		127.83	128.10 P.
68 Id. propilico . . $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$		150.61	151.63 P.
69 Id. amilico. . . $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$		196.95	
70 Butirrato etilico $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$		150.25	150.31 P. 149 K.
71 Isobutirrato eti- lico. . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	150.68	151.7 P. 149.5 K.

## LETTERATURA DELL'ARGOMENTO

- E. Linnemann, *Annalen* 1872. Vol. 162 p. 39.  
 H. Schroeder, libretto separato 1844. § 57 (*Punti di ebollizione*).  
 H. Landolt, *Annalen Supplement* VI 129.  
 » » Poggendorffs *Annalen* 1864. Vol 123 p. 603.  
 L. Schreiner, *Annalen* 1879. Vol 197 p 1.  
 Jungfleisch, *Comptes rendus* 1867. T. 66 p. 911.  
 A. Baeyer, *Berichte di Berlino* 1877, p. 1286.  
 H. Kopp, *Annalen* 41, p. 79 e 169. 50,71. 92,1. 96,153,303.  
 » » Poggendorff 56,371. 63,311. 69,506.  
 » » *Journal für praktische Chemie* 34,30.  
 H. Schroeder, *Sui volumi molecolari* 1843: libretto staccato.  
 » » *Berichte di Berlino* XIII 1560 XIV 15. 2516.  
 H. L. Buff, *Annalen* 1866 Suppl. 4. 143. *Berichte* 1871. 647. anche suo  
*Trattato di chimica teorica* Erlangen 1866, p. 162.  
 E. Thorpe, *Journ. Chemical Society* 1880. Aprile, Maggio, Giugno.  
 B. Tollens, *Annalen* 1871. 158,104.  
 Brown F. D., *Proced. Royal Society* 1877. Vol. 26 p. 238-247.  
 W. Ramsay, *Journ. Chemical Society* 1879 p. 463.  
 G. Vollmar, *Moderne Theorien d. Chemie di Lothar Meyer* p. 289.  
 I. W. Brühl, *Annalen* 200,139. 203,1. 203,255. 211,121.  
 I. Pierre, *Annales de Chimie et de Physique* 3<sup>me</sup> Serie.  
 Vol. 15 p. 325. 1847.  
 » 19 » 193. »  
 » 20 » 5. 1848.  
 » 21 » 336, »  
 » 31 » 418. 1851.  
 » 33 » 199. »
- I. Pierre e Puchot, *Comptes rendus* 1870 1° sem. p. 240, 1871 1° sem.  
 379. 2° sem. 832. 1872 2° sem. 1440. 1872 2° sem.  
 Gladstone, *Berichte* 1870 p. 247,369.  
 Lothar Meyer, *Sui volumi molecolari* *Annalen* 1867 Suppl. 5 p. 129.  
 Loschmidt, *Resoconto dell'Accademia di Vienna* 1865. Vol. 52 2<sup>a</sup> parte  
 p. 395.  
 O. E. Meyer, *Teoria cinetica dei gas* Breslavia 1877 p. 217.  
 Menshutkin, *Berichte* XII 2168.  
 Louguinine, *Comptes rendus* 80 p. 568  
 I. Thomsen, *Berichte* XIII 2166 XIV 1302 XV 328.  
 Erlenmeyer, *Suo Trattato* 1868 p. 307.

**Sugli alcaloidi del *Buxus Sempervirens* L.;**

**di G. A. BARBAGLIA (1).**

Abbenchè il Dr. *Paolo Emilio Alessandri* professore di Chimica nel R. Collegio Cicognini di Prato, abbia in una *Nota sui principj attivi del Buxus sempervirens L.* (2) pubblicato i risultati delle sue sperienze sul Bossolo, stimo prezzo dell'opera, e nell'interesse di lui, e nella speranza di non essere frainteso una seconda volta, di rendere di pubblica ragione anche i miei che risguardano l'istesso argomento.

Duplice è lo scopo del presente lavoro:

1. Di segnalare ancora una volta i due alcaloidi già noti sotto i nomi di *Bussina* e *Parabussina* siccome corpi bianchi, amorfi e solubili nell'etere.

2. Di far conoscere un terzo alcaloide bene caratterizzato e differente dai due precedenti al quale abbiamo dato nome *Bussinidina*. Venne estratto da me per la prima volta dal Bossolo e doveva (nell'adunanza del dì 9 gennaio 1881 della Società Toscana di Scienze naturali, sedente in Pisa) formare soggetto di una lettura, e se questa non ebbe luogo, lo si deve alla sgraziata circostanza che venni colto da una fierissima cardiopatia che mi ridusse in fil di vita, malattia, la quale è ancora tanto ostinata (continuando ancora a travagliarmi), che temo non mi permetterà tanto presto di riprendere le mie sperienze.

Nel 1879 pubblicava un breve lavoro *sulla bussina* (3) col quale faceva conoscere come il trattamento del precipitato che si ottiene versando carbonato di sodio nel decotto solforico delle foglie e dei ramoscelli verdi del Bossolo, col latte di calce (operazione che, per maggiore brevità e chiarezza, convenzionalmente

(1) Questa memoria venne letta alla *Società Toscana di Scienze Naturali* nell'adunanza del dì 14 m. c. Nei processi verbali però se ne trova riportato solo un sunto ristrettissimo.

(2) *Gazzetta Chimica ital.* t. XII, (1882), 96.—Codesta nota mi è venuta sott'occhio or fa un mese all'incirca appena ritornato a Pisa dopo un'assenza di 20 mesi, mentre stava ordinando i libri che mi erano arrivati in questa città durante quel frattempo.

(3) Atti della Società Toscana di Scienze Naturali sedente in Pisa, Vol. IV, fasc. I, pag. 67.

abbiamo chiamato *saponificazione*) conducesse a risultati migliori in quanto la separazione del pigmento dalla massa alcaloidea riesce più facile e spicciativa.

Ora quella saponificazione pare mi abbia fruttato anche la scoperta della Bussinidina; dico pare, perchè fino ad ora non mi fu dato di riscontrarla nel precipitato non saponificato che in quantità relativamente piccola e tale che, molto probabilmente, non mi avrebbe dato nell'occhio così facilmente come mi avvenne invece di riscontrare nel precipitato saponificato.

Il fatto si è che la massa alcaloidea estratta da codesto ultimo precipitato ed ottenuta nei modi descritti nel precipitato lavoro, sciolta nella minore quantità possibile di alcoole, quindi neutralizzata con una soluzione alcoolica di acido ossalico, dà un precipitato bianco e pesante, che risulta da un aggregato confuso di piccoli cristalli.—L'acido solforico, rispetto all'istesso soluto alcoolico, si comporta presso a poco come l'acido ossalico.

Il precipitato conseguito in entrambi i casi, separato dalla parte liquida colla filtrazione, lavato con alcoole a più riprese, asciugato spontaneamente all'aria, indi ritrattato con acqua distillata, vi si scioglie parzialmente. La parte insolubile viene pel momento messa da parte per ulteriori ricerche; quella invece che sta sciolta nell'acqua si versa in separatore di vetro e, previa l'aggiunta di etere, resa alcalina con carbonato di sodio, poscia agitata fortemente, abbandona, come residuo insolubile sia nell'acqua che nell'etere, un corpo il quale, estratto dai due liquidi, indi lavato ripetutamente con etere, quindi lasciato seccare all'aria, è amorfo, di bianchezza nivea e friabilissimo.

Prima di proseguire nello studio di questo corpo dirò che la parte insolubile nell'acqua semplice, diviene solubilissima nella medesima se si aggiunge ad essa qualche cristallino di acido ossalico e che il soluto che ne risulta, agitato coll'etere e col carbonato di sodio fornisce risultati presso a poco identici.

Il corpo insolubile sia nell'acqua che nell'etere è azotato; fuso, cioè, con un pezzettino di sodio in tubo d'assaggio, ripreso poscia con acqua distillata e la soluzione risultante filtrata e trattata con sale ferroso-ferrico, quindi per ultimo resa acida con acido cloridrico fornisce un abbondante precipitato di azzurro di Berlino. (Reazione Lassaigne).

Scaldato sulla lamina di platino fonde facilmente; operando a temperatura più elevata ed in contatto coll'aria brucia con fiamma molto fuliginosa, senza lasciare residuo veruno.

Bollito coll'acqua non vi si fonde, suddividendosi invece in minutissime particelle. L'acqua non assume nulla del corpo in questione e lo argomentiamo da ciò che conservasi affatto neutra ai reattivi colorati ed evaporata sulla lamina di platino non lascia alcun residuo.

Oltr' essere insolubile nell'acqua e nell'etere è anche pressochè insolubile nell'alcoole; gli è forse per quest'ultima ragione che di codesto corpo nella soluzione alcoolica del precipitato non saponificato se ne trova solo una piccola quantità.

L'acqua acidificata sia con acido solforico che cogli acidi cloridrico ed acetico, scioglie il medesimo corpo completamente e con facilità; le soluzioni risultanti sono affatto incolore e, se l'acido usato non è in eccesso, si mostrano perfettamente neutre ai reattivi colorati.

La soluzione ossalica coll'ammoniaca fornisce un precipitato bianco gelatinoso solubile nell'etere. Facendo la prova col versare soluzione ed etere in separatore, aggiungendo poscia l'ammoniaca, quindi agitando il tutto con violenza il precipitato leggero, semitrasparente e come rigonfiato d'aria, che si forma da principio, scompare pressochè completamente. Ora se noi evaporiamo a b. m. la soluzione eterea (che è di reazione fortemente alcalina) abbandona un corpo bianco, amorfo e solubilissimo nell'alcoole. La soluzione alcoolica arrossa intensamente la cartolina reattiva di curcuma e dà un precipitato bianco, pesante e cristallino quando venga accuratamente neutralizzato con soluzione alcoolica di acido ossalico.

Se facciamo l'istessa prova, usando però invece il carbonato di sodio in luogo dell'ammoniaca, il precipitato che si forma, parrebbe di natura ben differente, dacchè opaco, di colore bianco deciso, polveroso ed affatto insolubile nell'etere.

Codesto precipitato, che è quasi insolubile nell'alcoole, vi si scioglie prontamente quando ad esso si aggiunga un po' di soluzione alcoolica di potassa caustica. Locchè ci farebbe supporre che il precipitato, originatosi col carbonato di sodio sia il carbonato dell'alcaloide che si precipita coll'ammoniaca e, fino ad un certo punto, darebbe spiegazione del trovarsi, il novello corpo, in quantità maggiore nel soluto alcoolico proveniente dalla lisciviazione del precipitato saponificato che non in quello del precipitato non saponificato, siccome più sopra abbiamo già fatto osservare.

Comunque sia, la funzione basica del nuovo corpo parmi

dimostrata all'evidenza e che si tratti poi di un novello alcaloide differente dalla bussina e dalla parabussina crediamo già fin d'ora di poterlo affermare. Gli è a codesto corpo che abbiamo dato il nome di *Bussinidina*.

La soluzione eterea del separatore (da cui, come s'è detto più sopra, abbiamo estratto la bussinidina) viene distillata per averne la quasi totalità del solvente, indi evaporata a secco a b. m. Il residuo è di aspetto vitreo, trasparente e debolmente colorito in giallo.

Anch'esso è corpo azotato. Scaldato su lamina di platino in contatto coll'aria dapprima fonde e poscia s'accende e brucia con fiamma assai fuliginosa senza lasciare traccia di residuo fisso.

Bollito con acqua distillata non vi si fonde e l'acqua di bollitura arrossa la cartolina reattiva di curcuma, col raffreddamento s'intorbida alquanto ed evaporata a b. m. a siccità lascia un residuo tenue anzichè no, bianco ed amorfo. Onde diremo che il corpo è solubile nell'acqua discretamente ed assai più nella bollente che nella fredda.

Nonchè nell'acqua e nell'etere è solubile anche nell'alcoole e il grado di solubilità in quest'ultimo liquido è incomparabilmente maggiore che non nei primi due. La soluzione alcoolica anche concentrata non è gran fatto colorata, arrossa intensamente (come quella di bussinidina precipitata coll'ammoniaca) la cartolina reattiva di curcuma e precipita abbondantemente in bianco con una soluzione del pari alcoolica di acido ossalico purchè venga aggiunta con precauzione evitandone l'eccesso, in caso contrario il precipitato che si forma da principio si ridiscioglie. L'acido solforico induce similmente nella medesima soluzione un precipitato bianco, pesante e cristallino del pari solubile in un eccesso di liquido precipitante.

È solubilissimo nell'acqua acidificata sia con acido ossalico che cogli acidi solforico e cloridrico; il soluto è debolmente colorato in giallo e dà col carbonato di sodio un precipitato bianco molto voluminoso, che colla ebollizione va man mano aggregandosi in coaguli bianco-giallastri amorfi; il colore giallastro dichiarato non essere loro peculiare, perchè, ripetendo due o tre volte di seguito la soluzione del precipitato nell'acido ossalico e la consecutiva precipitazione frazionata dell'alcaloide vuoi coll'ammoniaca vuoi colla soluzione di carbonato di sodio, lo si riduce perfettamente bianco. Questo corpo (e conseguentemente anche quello di cui s'è parlato più sopra rimasto nella capsula di vetro in seguito alla evaporazione dell'etere), è la *parabussina*.

La soluzione alcoolica, separata colla filtrazione dal precipitato bianco cristallino, che abbiamo visto essere un misto di ossalato di bussinidina, e di parabussina, viene sottoposta alla distillazione; arrivati ad un certo punto il liquido s'intorbida siffattamente e dà sussulti tanto violenti da doverla sospendere e filtrare quest'ultimo prima di andare innanzi. Condotta a siccità a b. m. lascia un residuo giallognolo il quale, ripreso con acqua distillata, vi si scioglie completamente e con facilità. Il soluto acquoso risultante dà col carbonato di sodio un precipitato fioccoso bianco il quale però, separato dal liquido, compresso fra carta bibula ed abbandonato a sé all'aria ad asciugare spontaneamente, assume un colore giallo pagliarino sbiadito, colore il quale non gli è peculiare pel motivo che sottoponendo il corpo tre o quattro volte di seguito agli stessi trattamenti, in altre parole operando su di esso come s'è fatto per la parabussina, perde ogni colore o, per meglio esprimermi, diviene bianco come i suoi due confratelli.

Questo terzo corpo è del pari azotato, combustibilissimo e suscettibile di bruciare con fiamma fuliginosa senza lasciare il benchè menomo residuo fisso; neutralizza inoltre gli acidi forti come: il solforico, il cloridrico e l'ossalico, per dare origine a sali difficilissimamente cristallizzabili.

Scaldato con acqua distillata, quando siamo vicini alla temperatura della sua ebollizione, si fonde e si appiccica siffattamente alle pareti del tubo di assaggio che si può capovolgere quest'ultimo senza tema di versarcelo in uno coll'acqua. L'acqua di bollitura poi arrossa anzichè no la cartolina reattiva di curcuma

A ciò si aggiunga che è solubilissimo nell'etere e meglio assai nell'alcool e che i due soluti arrossano intensamente la curcuma. Il soluto alcoolico poi, a differenza di quello dei due precedenti alcaloidi, non dà precipitato veruno quando venga neutralizzato con soluzione alcoolica di acido ossalico. Codesto terzo alcaloide è conosciuto sotto il nome di *bussina*.

Dal fin qui detto risulta evidentissimo:

1. Che l'acido ossalico conviensi assai bene per separare la bussina, che con esso non precipita, dalla parabussina e dalla bussinidina che, per lo contrario, quando sieno in soluzione alcoolica concentratissima, precipitano completamente.

2. Che l'etere serve poscia opportunamente per separare la parabussina, che vi è solubilissima, dalla bussinidina che, quando è precipitata col carbonato di sodio, vi è affatto insolubile.

In altre parole:

1. Che l'alcoole, non isciogliendo i due ossalati di parabussina e di bussinidina, serve assai bene a separare questi due alcaloidi dalla bussina, il cui ossalato vi è solubilissimo.

2. Che l'etere alla sua volta, non isciogliendo affatto la bussinidina (precipitata, come s'è detto, col carbonato di sodio) s'addice benissimo alla sua separazione dalla parabussina, la quale, quand'anche precipitata coll'istesso carbonato alcalino, vi è sempre solubilissima.

Laonde gli acidi solforico ed ossalico da un lato, l'alcoole e l'etere dall'altro lato, preziosi agenti di separazione dei tre alcaloidi, ponno eziandio essere considerati come reattivi differenziali degli alcaloidi stessi.

Per debito d'imparzialità e di giustizia mi corre l'obbligo di dichiarare come le reazioni degli acidi solforico ed ossalico appartengano esclusivamente e per intero al sig. Baldassare Pavia valente farmacista e benemerito industriale di Locate Triulzi (1); reazioni mercè delle quali felicemente egli pervenne alla importantissima scoperta della *parabussina*, cui estrasse da quel multiforme miscuglio nerastro sommanente impuro che era conosciuto sotto l'improprio appellativo di *Bussina del Fauré* (2).

Ciò premesso riesce facilissimo di comprendere come a me non rimarrebbe che il merito quasi insignificante di avere scoperto ed isolato dalla parabussina del Pavia la *Bussinidina*, alcaloide nuovo, e di avere ad un tempo tracciata una via facile e sicura, onde si perviene alla separazione completa dei tre alcaloidi coesistenti e nelle foglie e nei ramoscelli verdi del Bossolo.

La scoperta dalla parabussina ho detto importantissima e lo confermo, perchè, mentre da un lato arricchì la scienza di un alcaloide nuovo che, come la bussina, promette presto di diventare farmaco prezioso contro le febbri da malaria, dimostrando in pari tempo non esser vero quello che si ammetteva prima del 1868, cioè a dire, che nel bossolo esistesse un solo ed unico alcaloide, la bussina, valse dall'altro lato a mettere in luce quanto fossero caduti in abbaglio e il dott. Bley, (3) e G. F. Walz (4), nelle loro ricerche sulle foglie del bossolo e sull'alcaloide che ne hanno e-

(1) Bollettino farmaceutico VIII, (1868), 60 e X, (1871), 114.

(2) Examen chimique de l'écorce du buis; *Buxus sempervirens* L. Journal de Pharmacie XVI (1830), 428. Tromsdorff. Neues Journal XXIII, 219. Berzelius Jahresbericht XI (1832), 345.

(3) Tromsdorff, N. Journal der Pharmacie XXV Stück 2. s. 54 u. s. 10.

(4) Neues Jahrbuch für Pharmacie XII (1859), 302. und XIV (1860), 15.



stratto. Nè basta; se quel dotto farmacologo vivente che si chiama il Prof. Dott. F. A. Flückiger (1) avesse tenuto in maggior conto la scoperta del nostro Pavia non avrebbe equivocato al punto da scrivere essere la *Bussina* alcaloide identico alla *Bibirina* del Rodie (1834) e del MacLagan e Tilley (1841-43), alla *Pelosina* del Wiggers (1838) ed alla *Paricina* del Winckler (1845).

La manchevolezza dei lavori del Walz e delle considerazioni del Flückiger risalta in oggi maggiormente dopo la scoperta della *Bussinidina* e conseguentemente del fatto che ne segue della coesistenza nel bossolo di tre alcaloidi distinti.

Quanto alla nota del Dott. Alessandri, già più sopra citata, devo dire francamente che la lettura di essa mi ha lasciato una impressione molesta, sia per la incertezza che vi domina, sia ancora, e precipuamente, perchè l'autore avrebbe dimostrato di ignorare i lavori del compianto nostro Pavia e quelli altri eziandio che trattano dell'istesso tema.

Mi creda il Dott. Alessandri, la parabussina non è di colore rosso-porpora e quanto meno insolubile nell'etere, sibbene corpo amorfo, bianco e nell'etere solubilissimo. È inoltre d'aspetto cereo ed ontuosa al tatto quando è umida, mentre, se secca, è polverizzabile, ha tutto l'aspetto e, fino ad un certo punto, anche la consistenza della gomma dragante; l'ha detto per la prima volta il suo scopritore, l'ha confermato pienamente il Prof. Angelo Pavesi (2) che ne ha preparati alcuni sali, cui sottopose in seguito all'analisi elementare per determinarne la composizione chimica, e per ultimo ne farebbero chiara testimonianza e gli esemplari regalatimi dallo stesso Pavia e quelli eziandio che vengo preparati da me, i quali, dopo di avere figurato all'esposizione medica del 1878 di Pisa, furono insigniti del diploma di secondo grado, esemplari tutti che conservo per coloro che amassero di convincersene co' proprj occhi.

Al Dott. Alessandri faccio poi le mie riserve. 1. Sul suo acido parabussinico che precipita coll'ammoniaca. 2. Sui suoi alcaloidi stupendamente cristallizzati, che nè io nè altri ha saputo fin qui ottenere. 3. Sui suoi processi *razionali* di preparazione della sua *vera e pura Bussina* e della parabussina. 4. Sulla sua distinzione

(1) Zur Geschichte des Buxius. N. Jahrbuch für Pharmacie, (1869), 257. (Mai u. Juni).

(2) Relazione dei lavori eseguiti nel Laboratorio chimico della stazione di Prova presso la R. Scuola Superiore d'Agricoltura in Milano 1874. pag. 40.

degli alcaloidi in quelli che si contengono nelle foglie ed in quelli nella corteccia. 5. Sul principio glucosidico a cui ha accennato e che fino ad ora non è riuscito di svelare. 6. Infine sull' ipotesi che avrebbe formulato intorno alla graduale trasformazione della Busseina, nell'economia vegetale vivente, in Bussina ed in Parabussina perchè parmi troppo azzardata e non corroborata da sufficiente dimostrazione sperimentale.

Forse io non comprenderò la logica del Dott. Alessandri, ma mi pare ch' egli si contraddica in più luoghi. Verbigrazia, mentre si dichiara scopritore di un alcaloide nuovo la *Busseina* che si è occupato di identificare cimentandolo con molji reattivi, a pag. 103 (1) scrive: « *Fra questo alcaloide e la Bussina piccola è la differenza e forse gli studj ulteriori proveranno* » (se non l'hanno di già provato) « *che sono un unico ed identico corpo.* » E di subito continua « *La parabussina è distinta per caratteri fisici e chimici* » che ammetto anch'io, ma che non sarebbero quelli assegnati da lui. Ciò premesso, a pag. 107, (2), dopo di avere dichiarato « *che la presunta resina non esiste* » prosegue scrivendo: « *o per dir meglio altro non è che un nuovo principio distinto, ben separabile con l'etere e che io ho chiamato parabussina, salvo a modificare in seguito il mio concetto ove potessi provare che essa agisce come acido che in tal caso chiamerei parabussinico.* » Mi auguro che il Dott. Alessandri non riesca a fare sì importante scoperta, altrimenti tutto l'edifizio della Chimica dei *principj attivi del Buxus sempervirens L.* costruito da lui crollerebbe, vale a dire si ridurrebbe semplicemente ad un *parabussinato di bussina*.

D'altra parte a lui che a pag. 107 (3) scrive che « *nessuno* » (da me in fuori già s' intende) « *ottenne la bussina pura, cristallizzata ben definita, ma semplicemente un misto alcaloideo con il principio glucosidico delle foglie per giunta.* » vorrei domandare per favore quali sarebbero i criterj su cui si fonda per asseverare pura la sua bussina, quella bussina, voglio dire, che ha preparato col suo *razionale* processo? Io da parte mia intanto mi sento di dovergli dichiarare che non ho mai asserito puri gli alcaloidi estratti da me, già s'intende, nel senso di corpo risultante da una sola sostanza, da una sola ed unica specie chimica. Se ho scritto *che*

(1) Vedi Nota già recata.

(2) Vedi stessa Nota.

(3) Nota citata.

*mi sono occupato della purificazione dell'alcaloide greggio*, per non essere frainteso da nessuno, ho poi aggiunto *allo scopo di averlo bianco (affatto scevro, cioè, di resina o d'altro pigmento)*. Egli è chiaro quindi che nel vocabolo *purificazione* sta incluso il significato puro e semplice di processo capace di fornire un corpo bianco, un alcaloide, od una massa alcaloidea affatto scevra della materia colorante che la inquina.

Del resto il Dott. Alessandri è giovine d'ingegno e lo ha dimostrato coll'aver sostituito l'acido ossalico al solforico nella confezione del macerato e del decotto del bossolo; anzi io ho la convinzione che, se ha pubblicato degli errori od inesattezze, lo si debba attribuire, non già ad imperizia, sibbene ed unicamente a troppa fretta nel fare la sua pubblicazione, senza pensare che lo studio chimico delle specie botaniche è cosa sommamente ardua e quindi altrettanto difficile.

Laboratorio di Chimica applicata della R. Università. Pisa 30 gennaio 1883.

**Sui nitroderivati della resorcina;**  
**di C. SCHIAPARELLI e M. ABELLI.**

Nel fascicolo 4° dei Berichte di Berlino (p. 551) si trova una memoria di Typke riguardante l'azione dell'acido nitrico sulla diacetilresorcina; siccome noi da qualche tempo lavoriamo nello stesso senso, riassumiamo in questa nota preliminare i risultati sin'ora avuti.

Per preparare i nitroderivati della resorcina noi ci siamo serviti della dibenzoil- e della diacetilresorcina.

Facendo agire sopra un miscuglio di acido solforico e di acido nitrico commerciali la dibenzoilresorcina (p. di f. 117°) e riscaldando a b. m. si separa una massa pastosa; decantando l'acido soprastante, lavando con acqua e cristallizzando dall'alcool e poi dall'etere, si ottiene una sostanza cristallizzata in aghi aggruppati a stella, fusibile a 107°, e che analizzata diede risultati che conducono alla formola di una mononitrodibenzoilresorcina:

	Trovato		Calcolato	
			per $C_6H_3(NO_2)O_2(COC_6H_5)_2$	
C %	66,23		66,11	
H	3,98		3,58	
N	3,86	3,87	3,87	

Questo nitroderivato saponificato dà acido benzoico e mononitroresorcina fusibile a  $115^{\circ}$ .

Sciogliendo a freddo la dibenzoilresorcina in acido nitrico concentrato (1,50) ed aggiungendo acqua si separa una sostanza solida leggermente giallastra, che cristallizzata dall'alcool metilico si fonde a  $123^{\circ}$ . Essa è una trinitrodibenzoilresorcina ed all'analisi diede 9,10 % di azoto mentre la teoria richiede 9,27.

Saponificata con potassa alcoolica dà acido metanitrobenzoico e mononitroresorcina fusibile a  $115^{\circ}$ ; contemporaneamente si forma dell'etere metanitrobenzoico fusibile a  $43^{\circ}$ . La separazione dell'acido metanitrobenzoico dalla nitroresorcina ci è riuscita soltanto completa fondandoci sulla diversa solubilità dei sali di rame.

Sciogliendo la diacetilresorcina nell'acido nitrico a  $1,45$  fortemente raffreddato, e aggiungendo acqua, si separa una sostanza bianca, o leggermente giallognola, che è costituita da un miscuglio di dinitroresorcina ed acido stiftico fusibile a  $175^{\circ}$ . Typke opera la separazione di questi due corpi sciogliendo la massa in molta acqua bollente e dice che questo è l'unico mezzo onde avere la dinitroresorcina completamente esente di acido stiftico; noi in verità abbiamo operata la separazione sudetta mediante cristallizzazione frazionata dall'alcool, e la dinitroresorcina così ottenuta si fonde a  $214^{\circ},5$  (collo stesso termometro il benzoato d'etile bolle a  $215^{\circ}$  fatta la correzione della colonna sporgente, alla pressione di 734 mm.) ed all'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,2483 di sostanza fornirono gr. 0,3277 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0525 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

gr. 0.2009 di sostanza fornirono cc. 24,6 di azoto alla pressione di 748 mm. e temperatura di  $14^{\circ}$ ; cioè per cento:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{H}_2$
C	35,99 .	36
H	2,35	2
N	14,25	14

Conveniamo però che col metodo di Typke, cioè per mezzo della cristallizzazione dall'acqua, la separazione è più pronta e l'unico inconveniente è quello di dover adoperare una gran quantità del solvente.

Noi lasciamo completamente lo studio della diinitroresorcina a Typke il quale ne ha già esaminato i sali ed alcuni derivati e ci

riserbiamo invece quello del mononitroderivato sul quale a suo tempo daremo maggiori ragguagli.

Università di Torino—Laboratorio di Chimica Generale—marzo 1883.

---

## **Sulla diffusione del vanadio nel regno minerale e vegetale**

**Ricerche di L. RICCIARDI.**

---

Il vanadio fu intraveduto da Del Rio nel 1801 nel piombo bruno di Zimapan e lo indicò come un nuovo metallo chiamandolo *eritronium*, a causa del color rosso che prendevano i suoi sali sotto l'influenza degli acidi.

In seguito le ricerche di Sefström, Berzelius, Wöhler e Rose fecero conoscere il metallo vanadio, allora creduto raro; ma dalle ulteriori ricerche risultò che esso è molto diffuso. Infatti Schubert constatò la presenza del vanadio, in alcuni minerali di ferro e di rame. Wöhler stesso lo trovò in molte altre sostanze minerali e nei minerali di Zimapan portati da Humboldt (1). H. Saint Claire Deville (2) ne determinò la quantità contenuta nella criolite (0.00018), nel rutile (0.323), nella cerite di Batuas, nella bauxite delle Calabrie ed in altre rocce. Beouvallet (3) e Terroil trovarono il vanadio, il primo nelle argille dei dintorni di Parigi (Gentilly) ed il secondo nelle argille refrattarie di Forges-les-Eau.

Elie de Beaumont, dopo le comunicazioni fatte all'Accademia di Francia da Beouvallet, richiamò l'attenzione dei geologi su tale proposito sembrandogli essere di molta importanza la presenza del vanadio, tanto nei minerali di ferro del mezzogiorno della Francia che nelle argille di Gentilly, le quali appartengono all'epoca terziaria.

Roscoe (4) ricavò il vanadio che trovavasi associato con altri metalli in certi sedimenti ramiferi di Alderby, di Mattram, Saint Andrews e del Cheshire. In Italia, se non erro, fu il prof. E. Bechi che intravide la presenza del vanadio nella lava eruttata dal-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLI, p. 345.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, S. III, t. LXI, p. 309.

(3) *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 301.

(4) *Annalen der Chemie und Pharm.* supplemento, t. VI, p. 77; t. VII, p. 70, t. VIII, p. 95.

l'Etna nel 1863. Eugelbach (1) trovò nel basalto di Amerod una quantità di acido vanadico corrispondente a grammi 0,012 per cento.

Dieulafait (2) con la sua pubblicazione tentò di dimostrare la diffusione del vanadio e del titanio nelle rocce primitive, deducendo l'origine acquosa della bauxite (mescolanza di idrato di allumina e sesquiossido di ferro) e delle argille da quelle. Secondo l'autore, questa legge generale spiegherebbe ugualmente la presenza del vanadio nei minerali di ferro ed alluminosi.

È vero che Deville constatò il vanadio nella bauxite delle Calabrie, ma questo fatto isolato non può formare una legge, tanto più che dalle mie ricerche sulle rocce cristalline (granite e gneiss) delle Calabrie e dei dintorni di Messina risulta che non contengono la più piccola quantità di vanadio, quindi da ciò io deduco che la genesi della bauxite, almeno quella delle Calabrie, non debba attribuirsi alla disgregazione delle rocce primitive come fu ideato da Dieulafait.

Jorissen (3) trovò il vanadio nella Delvauxite, Bettendorf, von Lasaulx ed altri rinvennero detto metallo nelle Ardennite di Salm-Chateau, ed in altre rocce provenienti da differenti località.

Infine recentemente Witz e Osmond (4) prepararono alcuni sali di vanadio dalle loppe di raffinamento delle officine di Creusot.

Dopo aver preso cognizione di quanto ho riportato succintamente, mi misi a cercare e determinare la quantità di sosquiossido di vanadio nelle rocce vulcaniche italiane, limitando le mie ricerche per ora, sulle rocce e lave della Sicilia e sulle lave vesuviane, e rimandando ad altro tempo di ricercarlo nelle altre rocce delle contrade vulcaniche che finora non mi è riuscito di procurare.

### *Metodo seguito*

Prendevo da 80 a 100 grammi della sostanza in cui volevo cercare il vanadio e li mettevo in un crogiuolo di ferro, poi scioglievo da 40 a 60 grammi di idrato sodico e due grammi circa di nitrato sodico in tanta acqua da preparare una soluzione satura e questa a poco a poco veniva gettata nel crogiuolo contenente il minerale finamente polverizzato, agitando continuamente con una bacchetta di

(1) Liebig's, Annalen, t. 135, f. 1,—1865.

(2) Comptes rendus, t. XCIII, p. 804.

(3) Annales de la Société Géologique de Belgique, t. VI, p. 41—1878-79

(4) Comptes rendus, t. XCV, p. 42—1882.

vetro per ottenere una massa piuttosto omogenea. Allora esponevo il crogiuolo all'azione di moderato calore per fare svaporare l'acqua, riscaldandolo in seguito sino a perfetta secchezza e poi lo mettevo in un forno a riverbero animato da carbone di legna per riscaldarlo al color rosso bruno. Dopo circa tre ore che tenevo il crogiuolo nelle condizioni testè indicate, lo toglievo dal fornello e lo facevo raffreddare.

Fo notare che tutte le volte che ho operato con lave vulcaniche, basalti e argille, la massa si rapprendeva in una sostanza porosa di color giallo terra di Siena, la quale si distaccava difficilmente dal crogiuolo, mentre che operando nelle identiche condizioni con rocce cristalline (graniti e gneiss) ottenevo un vetro di color verdastro.

Staccavo dal crogiuolo la massa, con cura la polverizzavo e poi la trattavo con acqua distillata bollente e gettavo il tutto sul filtro, lavandola finchè il liquido filtrato non accusava più reazione alcalina. Allora concentravo il liquido e poscia vi facevo gorgogliare dell'acido solfidrico. Quando nella soluzione v'era disciolto il vanadio essa si vedeva colorare in rosso scuro per la formazione del solfo vanadato sodico,

Se l'acido solfidrico non determinava precipitato, aggiungevo alla soluzione acido cloridrico il quale produceva, dapprima, qualche volta, effervescenza, e poscia si determinava un precipitato bruno mescolato spesso con solfo. Quando con l'acido solfidrico si otteneva un precipitato che constava di silice, di allumina, di ferro ecc., lo raccoglievo sul filtro e lo lavavo finchè il liquido che passava non era perfettamente incolore; allora nel filtrato aggiungevo acido cloridrico.

Se la soluzione conteneva manganese, come ne contenevano tutte le sostanze da me cimentate, precipitavo questo metallo aggiungendo alla soluzione solfidrica dell'alcool etilico e lasciavo il tutto in riposo per alcune ore e poi filtravo.

Eliminate tutte le sostanze sopra indicate il liquido leggermente acidificato con acido cloridrico veniva riscaldato a moderato calore finchè non rimaneva chiaro e s'era sviluppato tutto l'acido solfidrico. Raccogliero il solfuro di vanadio sopra un piccolo filtro di carta Berzelius che in seguito, previa essiccazione, bruciavo in un'atmosfera ossidante per trasformare il solfuro in sosquiossido di vanadio.

Per assicurarmi che il sosquiossido pesato, in crogiuolo di porcellana, era di vanadio, ne prendevo una porzione e facevo le rea-

zioni suggerite da Bunsen con la perla di borace, mentre l'altra porzione lasciata nel crogiuolo veniva umettata con acido cloridrico; la massa si colorava allora in rosso e dopo poco a contatto dell'aria prendeva un colore verde.

Con il metodo or ora citato determinai la quantità di sosquiosido di vanadio nelle seguenti rocce :

Lava del vesuvio del 1868	gr. 0,0063	%
"              1871	» 0,0075	»
"              1872	» 0,013	»
Ceneri del Vesuvio del 1872	» 0,0105	»
Lava del Vesuvio del 1881	» 0,0081	»
Lava dell'Etna del 1669	» 0,0102	»
"              1879	» 0,0034	»
Basalte di Pachino	» 0,006	»
Basalte dell'isola dei Ciclopi	» 0,0084	»

Il prof. Bechi (1) oltre di aver rinvenuto il vanadio nei calcarei argillosi, negli schisti galestrini e nelle arenarie, constatò la sua presenza nelle piante cresciute specialmente nei terreni argillosi. Io pure ho cercato il vanadio nelle ceneri di alcune graminacee che crescono sulla lava etnea del 1669 e ve lo rinvenni, ma in quantità non determinabile, cimentando circa un chilogramma di ceneri. Da quanto ho esposto risulta che il vanadio è diffuso tanto nelle rocce che nel regno vegetale, e l'averlo rinvenuto nelle ceneri delle piante non deve far sorpresa dal momento che l'acido vanadico è isomorfo col fosforico, e quest'ultimo, oltre di essere diffuso nel regno minerale e vegetale, vi abbonda paragonato al vanadico.

Avendo rinvenuto il vanadio nelle lave vesuviane eruttate in questi ultimi anni, opino che debba rinvenirsi pure nelle lave antiche; questa opinione viene avvalorata dalla costante composizione delle lave vesuviane e dall'aver intraveduto detto corpo l'illustro prof. A. Scacchi nelle incrostazioni della lava del 1631 (2). Mi riservo di cercare in seguito il vanadio nelle sostanze animali.

(1) Nuove ricerche del boro e del vanadio. Atti della R. Accademia dei Lincei. Anno CCLXXVI, Serie III, vol. 3, p. 403. Roma 1878-79.

(2) Rendiconti della R. Accademia delle Scienze di Napoli, anno XIX, 1880. p. 40, 41.



**Ricerche sulla natura chimica del florol;**

**di V. OLIVERI.**

Hlasiwetz (*Ann. t. CII, p. 166*), distillando a fuoco nudo il floretato di bario con calce e polvere di vetro, otteneva un liquido bollente fra 190-200°, che costò essere un derivato omologo superiore del fenol, cioè un etilfenol, al quale diede il nome di florol. Per le esperienze, sull'acido floretico, fatte da Barth, (*Ann. Chem. Pharm. CLII, 96*); e da Koerner e Corbetta (*Gaz. Chim. ital. t. 5 p. 1*); oggi si può con certezza ritenere l'acido floretico come un derivato bisostituito della benzina della serie (1,4). Di conseguenza il florol che da esso prende origine, per sola eliminazione di anidride carbonica, si è ritenuto da molti chimici essere paraetilfenol.

Fittig e Kiesow, (*Zeitschr. Chem. 1869, 333*) e poi Beilstein e Kulberg (*ibid. p. 461*) fondendo l'etilbensensolfato potassico (preparato per soluzione della etilbenzina nell'acido solforico fumante) con tre volte il suo peso di potassa caustica, ottenevano due etilfenoli isomeri, uno solido fusibile a 46° e bollente a 214°-215°, e l'altro liquido bollente a 212°, non solidificabile a — 18°. I carboacidi di ambo le modificazioni, preparati col metodo di Kolbe, fondevano rispettivamente, cioè: quello avuto dalla modificazione solida, ( $\alpha$  etilfenol) a 118-120° e l'altro dalla modificazione liquida ( $\beta$  etilfenol) a 115-117°. Tanto l'uno che l'altro di questi carboacidi in soluzione acquosa davano col cloruro ferrico una intensa colorazione violetta.

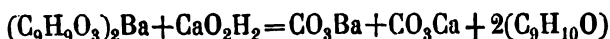
Posteriormente a queste esperienze Chrustschoff (*Deut. Chem. Gesellschaft t. VI. p. 1165*), costò che sciogliendo l'etilbenzina nell'acido solforico fumante si ottengono, due solfacidi, probabilmente l'orto ed il paraderivato; ragion per cui la fusione con potassa di questo solfacido, riconosciuto un miscuglio di due isomeri, dava luogo alla formazione dei due etilfenoli sopra indicati.

Finalmente W. Suida e S. Plhon (*Monatsheft für Chemie 1880 p. 175*), prepararono l'orto etilfenol sintetico, ossidando con acido nitroso l'orto-etilanilina di Beilstein e Kulberg. Lo descrissero come un olio incolore, di odore fenolico, bollente a 210°,78 che non solidificava a — 18° e coi sali ferrici dava leggiera colorazione verde, che dall'acido nitrico, dal miscuglio cromatico e dal perossido di man-

ganese con acido solforico non veniva ossidato punto, e che fuso con potassa forniva acido salicilico. Questo orto-etilfenol trattato con bromo dava un composto bibromosostituito, in cui i due atomi di bromo sostituiscono due atomi d'idrogeno, uno nel nucleo benzinico e l'altro nella catena grassa: questo bibromoetilfenol distillato svolgeva BrH per dar luogo alla formazione di un monobromoossistirolo, liquido bollente a 265°.

Come etilfenoli sono stati ancora descritti: un liquido bollente a 220°, ottenuto da Ciamician (*Gaz. Chim. ital.* 1879, p. 313) dai prodotti della distillazione della gomma ammoniacca sulla polvere di zinco. Ed altro liquido bollente a 224-225° ricavato da O. Siegel (*Ann. t. 170 p. 345*) dall'olio d'arnica montana.

Or confrontando il punto di ebollizione di questi etilfenoli sintetici, cioè: i due ottenuti dalla fusione con potassa dell'etilbensensolfato potassico, che bollono rispettivamente a 214-215° ed a 212° ed il terzo preparato per l'ossidazione dell'orto etilbenzina che bolle a 210,78°, con il punto di ebollizione del florol ottenuto dalla distillazione secca del floretato di bario, indicato da Hlasiwetz fra 190-200°, e volendo anche ritenere che l'acido floretico, omologo superiore dell'acido paraossibenzoico si comporti al calore come il suo omologo che secondo l'esperienza di H. Kupferberg (*J. pr. Chem.* 1877, p. 424) si trasforma in acido salicilico; nasce il dubbio se col riscaldare il floretato di bario con calce, non avvenga pure una trasposizione molecolare dell'acido floretico, e se oltre di compiersi la reazione secondo l'equazione seguente:



parte dell'acido floretico non perda l'intera catena propilica o isopropilica, per dar luogo alla formazione del fenol ordinario. Avverandosi questi due casi, il florol fin ora descritto, altro non poteva essere che dell'orto-etilfenol misto a fenol ordinario, invece di para-etilfenol puro come è stato ritenuto.

Colle esperienze che sono a descrivere mi proposi di studiare e risolvere tale questione.



Preparai l'acido floretico dalla florizina della fabbrica di Kahlbaum, seguendo il metodo indicato da U. Schiff (*Gaz. Chim. Ital. v. 4° p. 187*) come quello di più facile esecuzione e che dà prodotti più puri. Così da seicento grammi di florizina, ottenni grammi cento di acido floretico puro fondente a 129°

Di quest'acido fattone il sale di bario e mescolato questo a piccole porzioni con calce viva e polvere di vetro, distillai a fuoco nudo in stortine di vetro.

Da 25 operazioni ritrassi grammi quarantotto di liquido, raccolto in tre porzioni, la prima bollente fra i 175-190°, la seconda fra i 190-205°, la terza fra i 205-220°.

Costatai che la porzione bollente fra 175-190° era del fenol ordinario, infatti una combustione fatta con l'ossido di rame mi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1295 di sostanza fornirono gr. 0,3620 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0785 di acqua. Che rapportati alla composizione centesimale danno:

Carbonio 76,22

Idrogeno 6,72

La teoria per il fenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  vuole per cento:

Carbonio 76,57

Idrogeno 6,88

L'ho trattato pure con acqua di bromo che mi diede un precipitato bianco giallastro di tribromofenol, che lavato e cristallizzato dall'alcool fuse a 95°.

La seconda porzione bollente fra i 190-205° era un miscuglio di fenol ed etilfenol che non potei separare, ma che identificai per l'azione dell'acqua di bromo.

La terza era esclusivamente formata di florol che purificato per distillazione frazionata passava costantemente fra 210-212°.

Bruciato con ossido di rame fornì i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2928 sostanza fornirono gr. 0,8385 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2280 di acqua.

II. Gr. 0,3297 sostanza fornirono gr. 0,9501 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2484 di acqua. Cioè per cento.

	I.	II.
Carbonio	78,14	78,59
Idrogeno	8,64	8,40

La teoria pel florol  $\text{OH.C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$  vuole per cento:

Carbonio 78,68

Idrogeno 8,20

Questo fenol trattato con acqua di bromo dava un precipitato oleoso, probabilmente identico al bibromo sostituito ottenuto da Suida e Plhon dall'orto-etilfenol sintetico, ed anche esso per l'azione del calore sviluppava acido bromidrico, convertendosi in un olio bollente al disopra di 260° che conteneva del bromo.

Il florol è un liquido incolore che rifrange fortemente la luce,

dell'odore caratteristico dei fenoli, bolle, come dissi, a 210-212° non corretto. È solubile nell'alcool e nell'etere, poco nell'acqua. La soluzione acquosa coi sali ferrici colorasi leggermente in verde. Il sale potassico viene facilmente decomposto dall'anidride carbonica.

*Etere metilico del florol*  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Per preparare quest'etere ho stemperato florol e idrato potassico in quantità molecolari nell'alcool metilico anidro: la soluzione metilica s'introduce in un piccolo pallone, munito di un turacciolo a due fori, ove s'innestano un imbuto a chiavetta ed un largo refrigerante a riflusso, che all'estremità superiore va connesso con un tubo verticale il quale si fa pescare per 40 cm. in un cilindro pieno di mercurio. Così disposto l'apparecchio per l'imbuto a chiavetta si versa nel pallone a poco a poco, ed agitando spesso, il doppio della quantità teoretica di ioduro di metile, la reazione avviene lentamente ed a freddo, si compie facendo in seguito bollire lievemente per un paio d'ore e sotto pressione. A completo raffreddamento si filtra per togliervi il ioduro di potassio formatosi, il filtrato si distilla a b. m, per rimuovere l'alcool ed il ioduro di metile eccedenti: il residuo trattato con soluzione di soda, che toglie il florol inalterato, viene ripetutamente lavato con acqua distillata, disseccato sul cloruro di calcio e quindi distillato.

È un olio pesante che rifrange fortemente la luce, di un grato odore etereo. Bolle a 185°. Il permanganato potassico ed il miscuglio cromatico non ossidano quest'etere, (scopo per cui fu preparato) ma lo si riottiene così inalterato. La sostanza bruciata col metodo di Piria ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2160 di sostanza fornirono gr. 0,6350 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1728 di acqua.

II. Gr. 0,3100 di sostanza fornirono gr. 0,9012 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2538 di acqua.

Che portati alla composizione centesimale danno:

	I.	II,
Carbonio	80,09	79,30
Idrogeno	8,80	9,10

Mentre il composto della formola  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  richiede per cento:

Carbonio	79,41
Idrogeno	8,83

*Acido florolcarbolico*  $\text{OH.C}_6\text{H}_3.\text{C}_2\text{H}_5.\text{COOH}$ .

Quest'acido venne preparato col noto metodo di Kolbe, facendo agire cioè per alquante ore sul florol, bollente a  $210-212^\circ$ , il sodio e l'anidride carbonica. Il prodotto stemperato nell'acqua e filtrato fu precipitato con acido cloridrico e poscia neutralizzato con carbonato ammonico e ripreso con etere per togliervi il florol inalterato. La soluzione acquosa separata dall'eterea con un imbuto a robinetto fu precipitata nuovamente con acido cloridrico. Il precipitato raccolto e lavato, venne purificato, per trattamento con carbone animale e ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente. Quest'acido è in sottili aghi setosi, incolori, poco solubili nell'acqua fredda, solubilissimi nell'alcool e nell'etere. La soluzione acquosa col cloruro ferrico si colora in violetto, fonde invariabilmente a  $112^\circ$ , anco precipitato dalle sue combinazioni saline:

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,1772 di sostanza fornirono gr. 0,4230 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0982 di acqua.

Che rapportati alla composizione centesimale danno:

Carbonio 65,06

Idrogeno 6,15

Questi risultati portano alla formola  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$ , che richiede per cento:

Carbonio 65,06

Idrogeno 6,02

Di quest'acido venne preparato il sale baritico, sciogliendolo in una soluzione di barite e precipitando l'eccesso della base con anidride carbonica, la soluzione filtrata ed evaporata lascia depositare dei cristalli a forma di piccole squamette, del sale di bario. Una determinazione di acqua ed un'altra di bario nel sale secco mi hanno dato i seguenti risultati:

I. Gr. 1,3540 di sostanza scaldati a  $135^\circ$  perdettero gr. 0,0488 di acqua.

II. Gr. 0,1820 di sale secco diede gr. 0,0905 di solfato di barite, cioè per cento:

Acqua 3,60

Bario (nel sale secco) 29,45

che conducono alla formola  $(\text{OH.C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ . La teoria, per un sale di tal formola, richiede in 100 parti:

Acqua 3,71

Bario (nel sale secco) 29,35

*Azione della potassa fondente sul florol.*

Grammi 10 di florol bollente fra 210-212° si fuse con cinque volte il suo peso di potassa caustica, addizionando poche gocce di acqua. La reazione fu eseguita in capsule di argento ad un discreto calore ed agitando continuamente. Tostochè non si svilupparono più gas e la massa fusa prese un colorito bigio uniforme, si sospese il riscaldamento, ed il prodotto raffreddato venne sciolto nell' acqua, dal liquido filtrato ed acidificato con acido solforico diluito, precipitò una sostanza che raccolta sul filtro, lavata e disseccata, fu purificata per cristallizzazioni frazionate dall'acqua bollente. Ricavai due acidi: il primo, che era la massima parte del prodotto, fusibile a 156-158° e la cui soluzione acquosa dava coi sali ferrici la colorazione violetta: (acido salicilico); il secondo fusibile a 190-195°, la cui soluzione acquosa non dava colorazione alcuna coi sali ferrici, ma riscaldata coloravasi in rosso sangue: (acido metaossibenzoico).

*Azione del calore sul floretato sodico.*

In una stortina introdussi gr. 15 di floretato sodico secco e riscaldai per cinque ore alla temperatura di 285-290°: distillò del fenol. Quindi la massa salina fu disciolta nell'acqua e la soluzione filtrata venne precipitata con acido solforico diluito; il precipitato, cristallizzato ripetutamente dall'acqua calda, venne ripreso con cloroformio bollente, che ne sciolse una parte, che abbandonò per spontanea evaporazione, e una parte lasciò indisciolta. La parte solubile nel cloroformio si constatò fondere a 120°, e la sua soluzione acquosa prendeva col cloruro ferrico una colorazione violetto-acquosa. La seconda porzione che non disciolse il cloroformio fondeva dai 126°-128° e la soluzione acquosa coi sali ferrici dava una debole colorazione, tendente al verde.

Non ne ho potuto fare l'analisi nè prepararne dei sali, onde paragonarli, per insufficienza di materiale.

## CONCLUSIONI

Risulta dalle esperienze descritte in questa nota.

1. Che nella distillazione a fuoco nudo del floretato baritico con calce e polvere di vetro, non solo viene eliminato il carbossile per dar luogo alla formazione dell'etil fenolo; ma sopra una parte di acido floretico l'azione del calore è più profonda, distaccando per intero la catena

grassa con formazione di fenol ordinario; fatto, sin ora non studiato, che spiega la ragione per cui al florol è stato assegnato il punto di ebollizione fra i 190-200°, non risultando il prodotto della distillazione secca dall'acido floretico che da un miscuglio di fenol ordinario e di etil-fenol.

2. Che l'acido floretico allo stato di sale sodico, scaldato a 285-290°, pare subisca la stessa modificazione dell'acido paraossibenzoico, azione studiata da H. Kupferberg. Difatti l'acido ricavato dopo il riscaldamento del floretato sodico, invece di fondere a 129° fondeva a 120° ed in luogo di dare la sua soluzione acquosa coi sali ferrici una lieve colorazione verde, si osservò una colorazione azzurra violetta. Fatti che fanno con molta probabilità supporre essersi formato un orto-derivato, cioè l'acido orto-ossifenilisopropionico non conosciuto.

3. Finalmente che il florol da me esaminato bollente fra 210-212° lungi di essere il para-etilfenol si mostra identico all'orto-etilfenol preparato da Suida e Plhon ed alla modificazione liquida di Beilstein e Kulberg, ottenuta per fusione con potassa dell'etilbenzensolfato potassico, infatti ne ha con essi quasi comune il punto di ebollizione, eguale il comportamento con la potassa fondente e con l'acqua di bromo, ed il carboacido da me preparato è anch'esso paragonabile a quello ottenuto da Kulberg e Beilstein dal p-etilfenol.

Abbenchè nel prodotto della fusione del florol con potassa si ebbe a constatare oltre a dell'acido salicilico piccole tracce di acido meta-ossibenzoico, ciò non dimostra altro che la distillazione secca dell'acido floretico dando origine all'etilfenol, formasi in massima parte l'orto-etilfenol ed una piccola porzione dei suoi isomeri meta- e forse para-etilfenol, dovuti alla trasposizione della catena grassa per la temperatura elevata alla quale si operava.

Palermo, Istituto Chimico, gennaio 1883.

---

### **Sopra un nuovo composto della chinina col cloralio;**

**Nota del Dott. G. MAZZARA.**

---

Ai composti che si ottengono per l'azione del cloralio sull'acqua, sull'idrogeno solforato, sugli alcoli grassi, sui mercaptani, sull'anidride e sull'acido acetico, sul cloruro di acetile, sugli acidi solforico, cianidrico, cianico etc. devo aggiungere un nuovo composto di clo-

ralio con chinina, che forma l'oggetto della presente nota. Questo composto, credo, che per diversi riguardi sarà degno dell'attenzione dei chimici, sia perchè può essere considerato come il tipo di una nuova ed importante serie di composti di cloralio con alcaloidi vegetali, sia perchè spero, che interesserà la medicina per le applicazioni di cui esso può essere l'oggetto.

Se ad una soluzione cloroformica di chinina, dissecata a  $120^{\circ}$ , si aggiunge la quantità equimolecolare di cloralio (10 gr. di chinina sopra 5,5 gr. di cloralio anidro), si produce un'innalzamento di temperatura. Versando il miscuglio in una capsola e facendolo spontaneamente evaporare in un'atmosfera secca, si ottiene un residuo giallastro, trasparente, di consistenza gelatinosa. Detto residuo si scioglie a freddo nell'etere, ma sottoponendo a leggiero riscaldamento la soluzione eterea, non tarda tantosto a separarsi una sostanza bianca di struttura cristallina-mammellonare, la quale invade subito tutto il liquido, trasformandolo in una poltiglia.

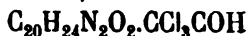
Questo fenomeno si manifesta pure operando col seguente metodo, il quale fornisce in modo più breve e più facile il nuovo composto: Si scioglie della chinina anidra nel cloroformio, si diluisce la soluzione con etere anidro, si addiziona della quantità equimolecolare (147,5 di  $\text{CCl}_3\text{COH}$  per 324 di  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ) di cloralio e si riscalda. Tosto si vedono sulle pareti del pallone apparire dei piccoli cristalli mammellonari, i quali aumentano man mano tanto da costituire una poltiglia, allora si filtra, si lava il precipitato con etere e lo si dissecca sopra l'acido solforico. La sostanza, così ottenuta, si presenta sotto forma di una massa apparentemente amorfa, perfettamente bianca, molto leggiera, di gusto dapprima insipido, poscia leggermente amarognolo. Fonde, annerendosi a  $149^{\circ}$  (temp. non corr.) all'aria secca non si altera menomamente. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3660 di sostanza diedero gr. 0,3305 di cloruro d'argento;  
Gr. 0,3159 di sostanza riscaldata con ossido di rame in presenza di rame e di argento diedero gr. 0,6503 di anidride carbonica e grammi 0,1732 di acqua.

Vale a dire in rapporto centesimale:

Cloro . . . . .	22,34
Carbonio . . . .	56,10
Idrogeno . . . .	6,00

La teoria per la formola ;





richiederebbe nello stesso rapporto:

Cloro . . . . .	22,58
Carbonio . . . . .	55,99
Idrogeno . . . . .	5,30

La sostanza è insolubile nella benzina, difficilmente solubile nell'alcool a freddo, ma vi si scioglie a caldo, e collo svaporamento si deposita gelatinosa. La soluzione alcoolica della sostanza trattata con acqua, fornisce un precipitato bianco, il quale separato per filtrazione ed asciugato, fonde a 75-105° ed all'analisi ha dato il 13 % di cloro. Il punto di fusione, non che la quantità trovata di cloro, indicano che il precipitato è un miscuglio di chinina e di cloralchinina.

La cloralchinina si scioglie nell'acqua debolmente acidulata con acido solforico, nitrico, acetico etc. e dà alle soluzioni la fluorescenza propria delle soluzioni dei sali di chinina. Le soluzioni della cloralchinina nell'acqua acidulata si comportano coll'acqua di cloro e col ferricianuro potassico nello stesso modo di quelle dei sali di chinina.

Finalmente la cloralchinina, sciolta nell'acqua debolmente acidulata con acido acetico e trattata con una soluzione di bicarbonato sodico, fornisce un precipitato quasi esente di cloro. Da queste reazioni dobbiamo dedurre che l'acqua, parzialmente, e gli acidi, completamente, decompongono la sostanza.

Lo sono attualmente occupato a preparare i derivati della cloralchinina, come pure di estendere questa reazione agli altri alcaloidi vegetali.

L'azione dell'aldeide negli alcaloidi vegetali solidi è stata studiata dal prof. Ugo Schiff <sup>(1)</sup>, dal punto di vista dei prodotti di addizione con eliminazione di acqua, ed ha dato risultati negativi. Io mi propongo di vedere se si possono ottenere prodotti di addizione simili al precedente.

Come risulta dalla letteratura chimica i fenoli non si addizionano col clorale: in presenza di sostanze disidratanti danno dei prodotti con eliminazione di acqua; così il fenol ed il timol, danno col cloralio il diossifeniltricloretano e il ditimiltricloretano. Ora io sono riuscito ad ottenere per l'azione del clorale sul paracresolo e sul timolo, senza l'intervento di acido solforico, due prodotti di addizione cioè il paracresol-clorale ed il timol-clorale.

Mi limito per ora a dare di questi composti solamente un cenno

(1) Gazz. Chim. Ital. Tom. VIII, pag. 189.

tanto per pigliarne nota, riservandomi fra breve a pubblicarne dettagliatamente il metodo di preparazione e le proprietà.

Il *paracresolclorale* è stato ottenuto in piccoli aghetti fusibili da 52° a 56° e all'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,3700 di sostanza diedero gr. 0,6000 di ClAg.

II. Gr. 0,3268 di sostanza riscaldata con ossido di rame fornirono gr. 0,5050 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1251 di H<sub>2</sub>O.

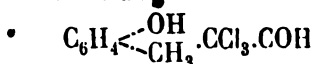
Vale a dire %

Cloro . . . . . 41,09

Carbonio . . . . . 41,83

Idrogeno . . . . . 3,63

La teoria per la formula :



richiede nello stesso rapporto:

Cloro : . . . . . 41,68

Carbonio . . . . . 42,27

Idrogeno . . . . . 3,52

Il *timolclorale* fonde da 130° a 134° e all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3576 di sostanza diedero gr. 0,5141 di AgCl

Gr. 0,2370 di sostanza diedero gr. 0,4128 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1275 di H<sub>2</sub>O.

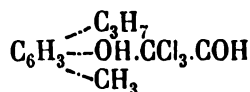
Vale a dire per %

Cloro . . . . . 35,57

Carbonio . . . . . 47,47

Idrogeno . . . . . 5,58

La teoria per la formula :



richiederebbe nello stesso rapporto:

Carbonio . . . . . 48,35

Idrogeno . . . . . 5,04

Cloro . . . . . 35,77

Sebbene la scarsezza dei mezzi di questo Laboratorio, il quale ha per dotazione annua la somma di L. 200, non mi permetta di lavorare con quella celerità ed estensione che tali lavori richiederebbero, tuttavia farò il possibile di por termine in breve a tutti questi lavori ora intrapresi.

\* Dal Laboratorio di chimica della R. Scuola di Medicina Veterinaria. Torino 20 marzo 1883.

# Sintesi dell'acido fenilmelilottico;

di S. SARDO.

In una memoria pubblicata nella Gazzetta Chimica Italiana, t. IX, pag. 428 e che ha per titolo: *Sintesi della fenilcumarina*, il Professore Ogialoro ha fatto osservare che per l'azione dell'amalgama di sodio sulla fenilcumarina sciolta in una miscela a volumi eguali di acqua e di alcool, si formava probabilmente il nuovo acido fenilmelilottico, fusibile a 120° c.

Potendo disporre di una buona quantità di fenilcumarina, che fu preparata col metodo indicato nell'annunziata memoria, ho voluto riprendere lo studio dell'azione dell'idrogeno nascente sulla fenilcumarina stessa e conseguentemente del nuovo prodotto che ne risulta.

A questo fine la fenilcumarina pura, sciolta nell'acqua alcolizzata, fu trattata con un eccesso di amalgama di sodio al 3 %. La soluzione alcalina così ottenuta, e separata per decantazione dal mercurio, fu prima filtrata e poi acidificata con acido cloridrico. Quest'ultimo mette in libertà una sostanza vischiosa, che, essendo solubile nell'etere, facilmente può separarsi, eseguendo un metodico trattamento col cennato solvente. Lo estratto etereo si presenta colorato e molle, ma dallo stesso, sia per successivi trattamenti con acqua bollente, sia, e meglio, con acqua un po' alcoolizzata, si riesce ad ottenere una sostanza solida, cristallizzata e quasi bianca. Una seconda cristallizzazione è sufficiente perchè la sostanza presenti una discreta purezza. Questa seconda cristallizzazione fu fatta frazionando, cosicchè ho avuto varie porzioni, delle quali le più bianche e meglio cristallizzate si fondono alla temperatura di 120°c, mentre qualcuna ha un punto di fusione di 2° a 3 gradi più basso.

Le analisi di due porzioni distinte hanno dato i seguenti risultati.

I. Gr. 0,1925 di sostanza fornirono gr. 0,528 di anidride carbonica e gr. 0,107 di acqua.

II. Gr. 0,279 di sostanza hanno prodotto gr. 0,7515 di anidride carbonica e gr. 0,1485 di acqua.

E quindi per cento :

	I	II
Carbonio . . . . .	74,80	73,45
Idrogeno . . . . .	6,12	5,91

La teoria per la formola  $C_{15}H_{14}O_3$  dell'acido fenilmelilotico richiede:

Carbonio . . . . 74,38

Idrogeno . . . . 5,78

Il nuovo acido venne trasformato in sale di argento al solito preparando prima la soluzione di sale ammonico e poi trattando questa con nitrato di argento. Il sale argentario è una sostanza bianca poco solubile nell'acqua fredda; nell'acqua calda si scioglie un po' meglio e può anche aversi cristallizzato; la luce lo altera.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1355 di sale, dopo calcinazione, lasciarono gr. 0,041 di argento.

II, Gr. 0,283 di un'altra preparazione del sale fornirono grammi 0,0875 di argento.

III. Gr. 0,269 dello stesso sale bruciati con ossido di rame, hanno dato gr. 0,522 di  $CO_2$  e gr. 0,0895 di acqua.

E quindi per cento:

	I	II	III
Argento	30,25	30,91	—
Carbonio	—	—	52,95
Idrogeno	—	—	3,69

La teoria per la formola  $C_{15}H_{13}O_3Ag$  vuole:

Argento . . . . 30,94

Carbonio . . . . 52,43

Idrogeno . . . . 3,69

I risultati analitici, il punto di fusione, ed il modo come l'abbiamo preparato non lasciano alcun dubbio che la nuova sostanza sia l'acido fenilmelilotico.

Esso è poco solubile nell'acqua fredda, si scioglie meglio nell'acqua bollente, nell'etere, nell'alcool, nella benzina, e nel cloroformio, dai quali solventi si ottiene sempre cristallizzato in piccoli prismetti.

Trattato col percloruro di ferro non dà alcuna reazione.

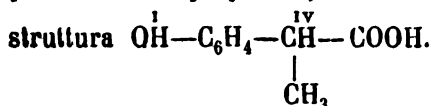
Ne continuerò lo studio; specialmente dei derivati.

Istituto Chimico della R. Università di Napoli, febbraio 1883.

**Tentativo di sintesi dell'acido floretico per mezzo dell'anisilmetilchetone;**

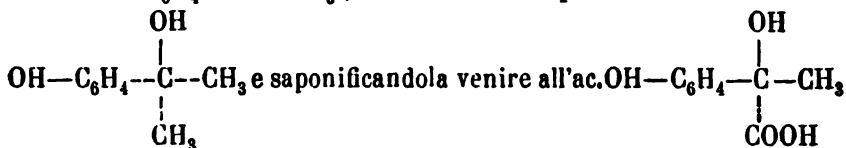
**nota preliminare di V. OLIVERI.**

Le esperienze di Barth (1) e di Körner e Corbetta, (2) sull'acido floretico, hanno dimostrato quasi all'evidenza che questo corpo sia acido paraossifenilisopropionico, cioè che sia costituito secondo la formola di



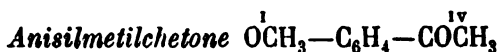
Con tali vedute volendo realizzare la sintesi di questo composto, tra le vie possibili a seguirsi, mi sembrò più facile quella di partire da un acetone

OH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—<sup>IV</sup>CO—CH<sub>3</sub>, farne la corrispondente cianidrina



il cui ossidrile alcoolico, avrebbe potuto facilmente essere eliminato con la sostituzione di Br, per mezzo dell'acido bromidrico concentrato, (reazione comune a molti acidi con ossidrili alcoolici) e la successiva riduzione del prodotto bromurato con idrogeno nascente.

All'intento di effettuare tale sintesi ho cominciato dal preparare l'etere metilico dell'indicato fenol-chetone, partendo dall'aldeide anisica.



Ottenni questo composto con un metodo, che ritengo vantaggioso e adatto alla preparazione di altri acetoni cioè: per l'azione di un ioduro alcoolico sopra il composto sodico di un' aldeide. La reazione si compie secondo l'equazione  $\text{R.CONa} + \text{IR}' = \text{R.CO.R}' + \text{NaI}$ . Operai nel modo seguente.

In un pallone con apparecchio a ricadere ho versato dell'etere anidro ed una quantità conosciuta di sodio metallico; curai eliminare l'aria dall'apparecchio con una corrente di azoto secco e quindi feci cadere nel pallone, per un imbuto a chiavetta, l'aldeide anisica in quantità teorica per formare anisilaldeidato sodico. La

(1) Annalen vol. 152 p. 96.

(2) Gazz. Chem. Italiana vol. 5 p. 1.

reazione avvenne a freddo con svolgimento di gas e si agevolò infine riscaldando leggermente. Terminata la reazione, si osservava dentro il pallone, una massa amorfa, bianca, insolubile nell'etere, ch'era il composto sodico della aldeide; su questo prodotto, senza modificare l'apparecchio, ho fatto agire il ioduro di metile, versandolo per lo stesso imbuto a chiavetta, nella quantità un poco più della teoretica. Riscaldai quindi a bagno maria per otto ore, avendo curato d'innestare alla estremità aperta del refrigerante, un tubo verticale, che pescava per 50 centimetri in una provetta piena di mercurio. Finita la reazione, dopo raffreddamento, si filtrò il prodotto, ed il liquido filtrato venne distillato a bagno-maria, per scacciare l'etere e l'eccesso di ioduro di metile. L'olio bruno rimasto fu trattato con bisolfito alcalino, onde essere liberato dall'aldeide che non prese parte alla reazione, e ripetutamente lavato con acqua distillata e seccato sul cloruro di calcio. Dopo parecchie distillazioni ottenni un olio di odore aromatico, incolore, più pesante dell'acqua, non cristallizzabile sino a  $-15^{\circ}$ , molto refrangente la luce, e bollente fra  $220^{\circ}$ - $222^{\circ}$  (non corretto).

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

Combustione coll'ossido di rame

1. gr. 0,3244 di sostanza diedero gr. 0,8513 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2090 di acqua.

II. gr. 0,2646 di sostanza diedero gr. 0,7203 di anidride carbonica e gr. 0,1643 di acqua; che rapportati alla composizione centesimale danno:

	I.	II.
Carbonio	71,58	71,72
Idrogeno	7,13	6,90

La teoria pella formola  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$  vuole %:

Carbonio	72—
Idrogeno	6,67

Determinazione di densità di vapore col metodo di Meyer.

I. sostanza gr. 0,1355, gas raccolto c.c. 22 a t.  $14,4^{\circ}$  e B 765

II. sostanza gr. 0,1648, gas raccolto c.c. 27 a t.  $14,5^{\circ}$  e B 764

	Densità trovata	Calcolata per
1 <sup>a</sup>	5,01	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$
2 <sup>a</sup>	5,02	5,18

#### *Cianidrina dell'anisilmetilchetone*

L'ho preparata disponendo sul fondo di un palloncino raffreddato con sale e neve, il cianuro di potassio e l'anisilmetilchetone in quantità equimolecolari, umettandoli con acqua e facendovi goc-

ciolare dell'acido cloridrico fumante, anch'esso raffreddato. Il prodotto fatto gocciolare dalla massa salina rimanente l'ho distillato col vapor di acqua e lasciato per parecchi giorni a disseccare nel vuoto.

Si presenta come un liquido lievemente giallastro in cui ho constatato qualitativamente l'esistenza dell'azoto.

Questa cianidrina saponificata sia con acido cloridrico fumante sia con soluzione concentrata di potassa, ha fornito dell'acido anisico, riconosciuto pel suo punto di fusione e pei risultati somministrati dall'analisi, e dell'acido acetico, caratterizzato pel suo odore.

In questa reazione pare che l'atomo centrale di carbonio della catena laterale venga ossidato, contemporaneamente al gruppo CAz, per formare acido anisico ed acido acetico.

È da osservare che nella saponificazione con acido cloridrico, la massima parte della cianidrina si resinificava, mentre colla potassa la reazione andava più netta sino a ricapitarsi l'acetone che non si era trasformato in cianidrina.

Per mancanza di materiale ho dovuto sospendere queste ricerche, ma son determinato, a prima occasione, proseguirle, onde trovare un metodo per saponificare tale cianidrina senza decomporla e così pervenire all'acido della formola



che con molta probabilità deve essere l'acido metilfloreico di Koerner e Corbetta.

Palermo, Istituto Chimico; aprile 1883.

## RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino.

V. XVIII, disp. 1<sup>a</sup> (Novembre-Dicembre 82)

**Sulla rodonite di Viù; di Vincenzo Fino, p. 39.**

La rodonite di questa provenienza è di color roseo e si trova frammentata con sostanza nera, difficilmente separabile; questa sostanza nera è un prodotto d'alterazione della rodonite.

I caratteri principali di questa rodonite sono :

Peso specifico 3,65 ; durezza 5,5-6 ; contrariamente alle rodonite di altre provenienze, non vi si nota indizio di pleocroismo ; è fusibile al

cannello. La perla col borace è bruna; col sal di fosforo è opaca a freddo, di color roseo alla fiamma riducente.

I risultati di due analisi sono:

Silice	44,31	44,24
Ossido manganoso	48,77	48,64
Ossido ferroso	1,53	1,48
Ossido calcico	4,44	4,57
Perdita per calcinazione	1,25	1,23

100,30      100,16

Le analisi dimostrano che questa rodonite si avvicina a quella di S. Marcel della quale Ebelmen ha dato i seguenti dati analitici.

Silice	46,37
Ossido manganoso	47,38
Ossido calcico	5,48

99,23

**Sull'assorbimento del gas ammoniacco negli alcoli; di. Pagliani ed A. Emo, p. 67.**

Il prof. Naccari ed uno degli autori, precedentemente (Atti della R. Acc. di Sc. di Torino vol. XVI, anno 1879) hanno fatto conoscere che l'ammoniaca, contrariamente alla maggior parte degli altri gas, è più solubile nell'acqua che nell'alcoole. Gli autori hanno ripreso queste esperienze estendendole anche agli alcoli propilico primario ed isobutilico, dalle quali hanno potuto concludere:

1. L'ammoniaca è molto più solubile nell'acqua che negli alcoli accennati.

2. L'ammoniaca, nei limiti di pressione nei quali hanno operato (mm. 417 a mm. 734) non segue nel suo assorbimento negli alcoli la legge di Henry. I valori di  $\alpha \frac{760}{P}$  non si mantengono costanti, ma tendono, ad uguali temperature, a diminuire col crescere della pressione: ed in ciò si comporta come con l'acqua.

3. Come in generale, per tutti gli altri gas, a parità di pressione, il coefficiente di solubilità aumenta col diminuire della temperatura.

4. A parità di temperatura e pressione il coefficiente di solubilità diminuisce (almeno per questi tre alcoli) col crescere del peso molecolare dell'alcoole.

**Sulla brucite di Cogne (Valle d'Aosta); di Friedel, p. 75.**

L'analisi di un minerale della Valle d'Aosta (Cogne) ha mostrato che questo minerale è identico con le bruciti di altre località e particolarmente con quella di Hoboken,

I dati analitici sono:

Magnesia	67,06
Protossido di ferro	1,13
Acqua	29,48
Silice e parte insolubile	2,13

99,80



E deducendo la silice e la parte insolubile :

Magnesia	68,53
Protossido di ferro	1,15
Acqua	30,13

---

99,81

La formola  $\text{Mg.OH}_2\text{O}$  o  $\text{Mg(OH)}_2$  richiede  $\text{MgO} = 68,97$ , acqua 31,03.

Questa brucite è accompagnata, come tutte le altre, dalla serpentina.

**Comunicazione preventiva sulla produzione dello scatol; M. Filetti, p. 77.**

Il prof. Filetti, nella preparazione della cumidina, distillando l'amido-cuminato di bario con barite, ha ottenuto come prodotto secondario, dello scatol. Ha inoltre constatato che non se ne forma quando l'acido amidocuminico impiegato è completamente esente di acido nitro-cuminico. Darà a suo tempo i risultati di queste esperienze delle quali trovasi occupato.

**Azione dell'elettrolisi sulle soluzioni di acido pirogallico; di E. Rotondi, p. 78.**

Elettrolizzando soluzioni di acido pirogallico, acidificato con acido solforico, l'autore ha ottenuto, al polo positivo mista ad altri prodotti, una sostanza cristallina che, sublimata, ha tutti i caratteri della porporogallina. Le ricerche elettrolitiche sinora fatte dall'autore gli fanno dubitare che la porporogallina non sia un prodotto d'ossidazione diretta del pirogallolo, ma che derivi da un composto intermedio nel quale si trasformerebbe dapprima il pirogallolo.

**Sulla decomposizione del cloruro sodico mediante l'elettrolisi e sue applicazioni industriali; di E. Rotondi, p. 80.**

Si sa che, elettrolizzando una soluzione di cloruro sodico, il sodio si porta al polo negativo, sotto forma di idrato, ed il cloro al polo positivo sia allo stato libero, sia sotto forma di acido cloridrico o composti ossigenati diversi.

L'A. dopo di aver passato in rassegna le varie esperienze che si sono fatte sulla elettrolisi del cloruro sodico applicabile come metodo di preparazione dell'idrato sodico, cloro ecc. espone il suo metodo ed i risultati delle sue esperienze.

Le esperienze furono fatte nelle condizioni seguenti :

Un vase di vetro, con fondo di carta pergamena, si immerse in un altro vase pure di vetro; i due vasi contenevano soluzioni sature di cloruro sodico. Applicata la corrente osservavasi svolgimento di cloro al polo positivo (vase esterno) e di idrogeno al negativo (vase interno) ove si accumulava l'idrato sodico che veniva trasformato in carbonato per mezzo di una corrente di acido carbonico.

In altre esperienze il vase interno era sostituito da un vase poroso; ed in altre ancora era sostituito da un vase di legno di pioppo. Con questo metodo ha ottenuto soluzioni di carbonato sodico di concentrazione equivalente a quella ottenuta col metodo di Leblanc.

In tutte queste esperienze però, dopo un certo tempo si osservava nel liquido del vase interno la presenza di cloro attivo proveniente da una alterazione a cui andava soggetto il diaframma.

Per evitare questi inconvenienti, l'autore fece altre esperienze modificando le condizioni. Ha riempito il vase interno con acqua distillata e l'esterno con una soluzione, contenente un eccesso di cloruro sodico, in modo da mantenersi sempre satura. Con questa disposizione, oltre che ad evitarsi l'alterabilità del diaframma si evita anche la formazione di composti clorurati, giacchè il cloro essendo quasi insolubile nelle soluzioni, sature di cloruro sodico, si svolge quasi completamente.\*

Dalle sue esperienze l'autore conchiude: che usando per diaframma un vaso formato di una mescolanza di argilla e sabbia silicica o meglio di legno opportunamente scelto si possono avere soluzioni di soda più concentrate e più pure di quelle che si hanno dalla lisciviazione delle sode greggie ottenute col metodo di Leblanc.

Sarebbe possibile quindi la preparazione industriale della soda dal cloruro sodico mediante l'elettrolisi qualora si potesse disporre di una corrente galvanica convenientemente forte e di costo molto minore.

L'impiego dell'elettrolisi del cloruro sodico può trovare facile applicazione in alcune industrie come ad esempio nella fabbricazione della carta, nell'imbiancamento delle fibre vegetali, nella stampa, dei tessuti ecc. poichè mediante un piccolo lavoro meccanico, l'industriale può avere a propria disposizione un energico agente ossidante, decolorante e dell'alcali caustico o carbonato.

**Comunicazione sulla diffusione del didimio; di A. Cossa, p. 174.**

Il prof. Cossa presenta una breve comunicazione sulla diffusione del didimio. Questo metallo, oltrechè nelle apatiti, nella scheelite ed in varie specie di calcare fu pure da lui trovato in quantità più grandi nello sfeno della sienite del Biellese e del calcifero di Collegno. La ripetuta associazione dei composti di didimio a quelli di calcio in minerali omogenei e perfettamente cristallizzati confermano il Cossa nell'opinione che il didimio potrebbe essere considerato, almeno nelle combinazioni in cui è attaccato al calcio, come un radicale metallico bivalente.

---

**Elettrolisi delle soluzioni di ammoniaca  
e dei sali ammoniacali, con elettrodi di carbone:**

**per i Prof.<sup>i</sup> A. BARTOLI e G. PAPASOGLI.**

---

1. Fin nelle prime nostre memorie sulla elettrolisi con elettrodi di carbone osservammo che il carbone di storta o di legna e la grafite si disgregavano e si consumavano lentamente quando facevano da elettrodo positivo nelle soluzioni acquose di ammoniaca (1).

In questa nota comunichiamo i risultati delle nostre ultime ricerche fatte sopra questo soggetto.

Dividiamo la presente nota in due parti. Nella prima parleremo della elettrolisi dell'ammoniaca e delle soluzioni dei sali ammoniacali con elettrodi di carbon di storta; nella seconda delle stesse elettrolisi ripetute con elettrodi di grafite.

**I. Elettrolisi con elettrodi di carbon di storta o di legna, purificati  
per l'azione del cloro ad altissima temperatura.**

II. *Soluzioni di gas ammoniaco.* Impiegando come elettrolite una soluzione di gas ammoniaco puro nell'acqua stillata non si ottiene elettrolisi visibile se non impiegando una pila potente composta di molte decine di elementi Bunsen (2). Se invece alla soluzione acquosa di gas ammoniaco si aggiunge del cloruro sodico o qualche altro sale alcalino, il liquido conduce tanto da potere avere visibile svolgimento gazooso dai due elettrodi anche con pochi elementi Bunsen.

Noi di preferenza abbiamo impiegato come elettrolite una solu-

(1) Bartoli e Papasogli. Sintesi di varii acidi organici per mezzo della elettrolisi con elettrodi di carbone; nuovo Cimento, 3<sup>a</sup> serie, Vol. VIII p. 279, 280. Pisa 1880.

(2) Vedi *Bartoli*, Le polarità galvaniche ecc. Atti dell'Acc. dei Lincei, Roma 1880, Vol. VIII, serie 3<sup>a</sup>.

Ci fa molta meraviglia invero che il sig. Millot possa dire di avere ottenuto elettrolisi sensibile della pura soluzione di ammoniaca con una pila termoelettrica di forza elettromotrice equivalente a 2 Daniell.

Vedi. Millot: Sintesi delle materie ulmiche, Comptes Rendus, 1881.

zione acquosa satura a freddo di gas ammoniaco addizionata di metà del suo volume di una soluzione di cloruro sodico puro.

La pila impiegata si componeva da 4 a 6 elementi Bunsen rinnovati ogni tre o quattro giorni. La corrente durò a passare da una settimana fino a due mesi.

In ogni caso osservammo vivo sviluppo di idrogeno dal carbone elettrodo negativo e debole, ma pure visibile sviluppo gassoso, dal carbone elettrodo positivo. A fine di esperienza si trovava il carbone di storta elettrodo positivo visibilmente consumato, e a fondo del voltmetro si aveva un deposito formato da una polvere nera, alta varii millimetri, mentre il liquido sovrastante era quasi incolore.

Si raccolse su filtro il deposito nero: il liquido filtrato, acidulato con acido cloridrico dava fortissima effervescenza di anidride carbonica, che svolta dal carbone elettrodo positivo si fissava sull'alcale volatile. Durante l'esperienza era tolto ogni accesso all'aria nel voltmetro.

Al liquido così neutralizzato con HCl si aggiungeva una soluzione di cloruro di bario che produceva un'abbondante precipitato, che ridotto a sali sodici (dopo lunga ebullizione con carbonato sodico) e acidulato con acido acetico, dava coll'aggiunta di cloruro calcico un precipitato cristallino F, che riconoscemmo per mellato calcico: il liquido acetico filtrato e addizionato di ammoniaca in eccesso dava un precipitato  $\varphi$  che ridotto a sale ammonico era cristallino e le cui reazioni ci fanno credere essere piromellico; ed infine l'addizione di cloruro di bario produceva un terzo precipitato K che ritenemmo idromellato; parimente il liquido primitivo in cui il cloruro di bario avea precipitato i tre acidi precedenti, acidulato con acido acetico e addizionato a freddo di cloruro ferrico, dava un precipitato roseo (idropiromellato).

Si vede dunque che anche coll'ammoniaca si ottengono nel liquido sciolto i sali degli stessi acidi da noi precedentemente studiati nel caso delle soluzioni degli alcali fissi.

Il sedimento nero raccolto su filtro fu lavato ripetutamente con acqua senza che vi si disciogliesse e finchè le acque di lavacro non contenessero più traccia alcuna di ammoniaca: di poi fu bollito a lungo con una soluzione di idrato sodico nel quale era in parte solubile; poscia si filtrò la soluzione nerissima, la si precipitò coll'addizione di acido cloridrico in eccesso, si ottenne un precipitato che indicheremo con la prima lettera dell'alfabeto maiuscolo A: questa sostanza nera seccata fra carte emporetiche e poscia riscaldata con potassio, dimostrò contenere *in gran copia nitrogeno*.

Non è dubbio che la sostanza A da noi ottenuta non sia identica a quella descritta da qualche tempo dal signor Millot (1) e che egli ha creduto a torto fosse sostanza ulmica.

Noi abbiamo trovato per A le proprietà seguenti:

È insolubile in acqua e negli acidi, solubile nelle soluzioni degli idrati alcalini, dalle quali precipita per l'addizione di un acido minerale in eccesso. È nera, non cristallizzabile, non fonde né volatilizza, contiene carbonio, idrogeno, ossigeno ed azoto.

Una differenza caratteristica tra questa sostanza A e le sostanze ulmiche è questa, che cioè A per l'azione degli ossidanti si trasforma in acido mellico e probabilmente negli stessi acidi benzocarbonici ai quali dà luogo l'ossidazione di quel composto singolare da noi ottenuto e che abbiamo denominato Mellogeno, mentre le sostanze ulmiche cioè l'ulmina, l'acido ulmico, umina, acido umico ecc. trattate con gli ipocloriti danno acido ossalico mentre non danno affatto acido mellico.

È chiaro dunque che la sostanza A si connette strettamente col Mellogeno da cui differisce in quanto essa contiene azoto mentre il Mellogeno non ne contiene affatto.

III. *Soluzioni di solfato ammonico, di nitrato ammonico ecc.* Con tali soluzioni si ha forte sviluppo gassoso dall'elettrodo negativo e assai debole dal carbone elettrodo positivo; il gas che si svolge da questo elettrodo contiene  $\text{CO}_2$  e CO. Il carbone, elettrodo positivo, si consuma assai disgregandosi: la parte disgregata contiene molto Mellogeno esente affatto da azoto.

L'elettrolite filtrato è incolore e non contiene sciolti né Mellogeno né acidi benzocarbonici in quantità apprezzabile.

## II. *Elettrolisi con elettrodi di grafite.*

IV. *Soluzioni di ammoniaca.* La soluzione acquosa di ammoniaca pura (anche concentrata) conduce pochissimo, come fu già da uno di noi osservato (2) in altra occasione; occorrono parecchie decine di elementi Bunsen per ottenere una visibile decomposizione degli elettrodi. Con una pila di 60 elementi Bunsen si ottiene solo dopo varii giorni un debole disgregamento dalla grafite elettrodo positivo.

Se invece alla soluzione di ammoniaca si aggiunge un poco di

(1) Millot. Sintesi delle sostanze ulmiche, Comptes Rendus, 1881.

(2) Bartoli. Sulle polarità galvaniche ecc. N. Cimento, 3 serie. Vol. VII. Pisa 1880.

soluzione di cloruro sodico o di un'altro sale alcalino, il liquido conduce così bene, che si può con soli due elementi Bunsen ottenere visibile sviluppo gassoso dai due elettrodi.

Noi abbiamo di preferenza impiegata una soluzione satura di cloruro sodico purissimo addizionata di due volumi di soluzione acquosa concentrata di ammoniaca, la stessa soluzione cioè che è consigliata dall'Hoffmann (1) per mostrare la composizione dell'ammoniaca. Una tale soluzione elettrolizzata con elettrodi di platino dà tre volumi d'idrogeno al polo negativo per uno di azoto svolto al polo positivo.

Impieghiamo con tale elettrolite degli elettrodi di grafite d Ceylan convenientemente purificata ecc. ed una pila composta da 3 a 6 elementi Bunsen, rinnovati ogni quattro giorni per lo spazio di un mese.

Osservammo dai due elettrodi sviluppo gassoso molto poco visibile però dal polo positivo; la grafite elettrodo positivo si consumava lentamente e disgregandosi in minutissime particelle che formavano un deposito nero al fondo del voltmetro, mentre l'elettrolite rimaneva affatto incolore. A fine di esperienza si filtrò il liquido; il filtrato che era limpido ed incolore si acidulò con acido cloridrico, che ci dette una fortissima effervescenza di anidride carbonica, prova questa che dal carbone positivo si formava durante l'elettrolisi anidride carbonica, la quale veniva assorbita dal liquido ammoniacale (2).

Il liquido acidulato si neutralizzava con soda, si aggiungeva cloruro baritico che produceva un piccolo precipitato bianchissimo che scaldato carbonizzava; questo precipitato bollito a lungo con carbonato sodico, dava i sali sodici di tre acidi F,  $\varphi$ , K, di cui il primo precipitava in soluzione acida per acido acetico coll'addizione di un sale di calcio, l'altro,  $\varphi$ , precipitava con sale calcico, ma solamente in soluzione ammoniacale, e il terzo, K, precipitava dalla soluzione ammoniacale, ma solamente coll'addizione di cloruro di bario. Infine il liquido primitivo che fu trattato col cloruro di bario dava coll'addizione di cloruro ferrico un precipitato L color cece, insolubile nell'acido acetico. Riconoscemmo con certezza che l'acido F era l'acido

(1) *Compara Hoffmann. Introduzione alla Chimica moderna, lezione III, pag 72 Brunswick. 1869 e Schützemberger; Traité de Chimie generale. Parigi 1880. T. 2°.*

(2) Il voltmetro era assai bene difeso dall'azione dell'aria, e l'ammoniaca introdotta in principio, pura, per cui l'effervescenza di gas carbonico non poteva ripetersi che dall'ossidazione dell'elettrodo positivo di carbone.

mellico  $C_{12}H_6O_{12}$  e che gli altri per le loro proprietà ecc. erano con grande probabilità costituiti:  $\varphi$  da piromellico, K da idromellico ed L da idropiromellico.

Il sedimento nero ottenuto al fondo del voltmetro fu raccolto in filtro, lavato e seccato a  $100^\circ$ : tingeva come la grafite e ne aveva tutto l'aspetto; scaldato non rigonfiava affatto (assenza di acido grafítico) ci assicurammo insomma che era pura grafite disgregata. Varii saggi fatti insistentemente per trovarvi l'azoto provarono che non ne conteneva.

Si vede dunque che l'elettrolisi dell'ammoniaca con elettrodi di grafite, dà gli stessi prodotti (quantunque molto più scarsi e con molta maggiore spesa di elettricità) da noi ottenuti impiegando per elettrolite la soluzione di un altro alcali qualunque.

V. *Soluzione di solfato, di nitrato ammonico ecc.* -- La grafite Ceylan impiegata come elettrodo positivo vi si disgrega lentamente, dopo 15 giorni di passaggio di una forte corrente l'elettrolite è incolore e non contiene traccia di acidi benzocarbonici nè di altri composti organici: al fondo del voltmetro si ha un sedimento costituito da una mescolanza di grafite disgregata e di ossido grafítico che rigonfia fortemente col riscaldamento, e che non contiene affatto azoto, come fu provato riscaldandolo col potassio ecc. Oltre a questo acido grafítico si formò un altro composto analogo all'ossido grafítico (ma che potrebbe essere l'ossido grafítico stesso) un po' solubile nell'ammoniaca e negli alcali. le cui soluzioni sono color giallo scuro e che precipitano in fiocchi rossi scuri per l'addizione di un acido minerale.

In un'altra nota ripareremo delle proprietà di questo composto.

### RIASSUNTO

Riassumeremo qui brevemente i fatti da noi esposti in questa memoria.

1° Nell'elettrolisi delle soluzioni acquose di solfato, nitrato ecc. ammonici, con elettrodi di carbon di storta o di legna, il carbone elettrodo positivo si disgrega; si svolgono i gas  $CO_2$  e CO e si forma in copia *Mellogeno* esente di azoto: l'elettrolisi degli stessi sali con elettrodi di grafite Ceylan dà luogo alla formazione di ossido grafítico che rigonfia pel calore e che non contiene affatto azoto. Nei due casi l'elettrolite non contiene sciolti acidi od altre combinazioni organiche.

2° La grafite di Ceylan, di Boemia ecc., impiegata come elettrodo positivo nelle soluzioni acquose di ammoniaca, oppure nelle

soluzioni acquose di ammoniaca rese conduttrici coll'aggiunta di un sale alcalino (cloruro di sodio) si consuma disgregandosi: la parte disgregata è costituita da pura grafite; tra i prodotti di ossidazione prevalgono l'anidride carbonica, l'acido mellico ed i soliti acidi benzo ed idrobenzocarbonici, precisamente come avviene elettrolizzando con elettrodi di grafite le soluzioni di alcali fissi.

3° Il carbone di storta ed il carbone ordinario, purificati al cloro ecc., impiegati come elettrodi positivo nelle soluzioni acquose di ammoniaca, o nelle stesse soluzioni rese conduttrici da un sale alcalino, danno principalmente anidride carbonica, acido mellico ed i soliti acidi benzocarbonici od idrobenzocarbonici come nella elettrolisi delle soluzioni degli alcali fissi con gli stessi carboni. Si ottiene di più una sostanza nera, insolubile in acqua e negli acidi, solubile negli alcali, da cui precipita per l'addizione di un acido minerale, composto di idrogeno, ossigeno, carbonio e nitrogeno in quantità. Questa sostanza nera differisce essenzialmente dalle sostanze ulmiche inquantochè ossidata coll'ipoclorito sodico o potassico dà luogo alla formazione di acido mellico e dei soliti acidi congeneri, mentre le sostanze ulmiche per l'azione degli ossidanti e degli ipocloriti in particolare non danno affatto mellico.

La sostanza nera da noi ottenuta, ha grandi relazioni così per la sua maniera di formazione, come per il suo modo di comportarsi con gli ossidanti, con quel singolare composto da noi scoperto e da noi chiamato Mellogeno.

In un'altra memoria saranno meglio dimostrate le relazioni tra questa sostanza ed il Mellogeno (1).

Dal Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze, marzo 1883.

(1) Ci piace qui di ricordare che tutte le numerose ricerche da noi fatte sulla elettrolisi con elettrodi di carbone, dal 1879 sino ad ora, sono state interamente eseguite nel Laboratorio elettro-chimico, di cui è stato arricchito in questi ultimi quattro anni il Gabinetto di Fisica di questo Istituto. Questo Laboratorio è provveduto di un numero di elementi Bunsen e Daniel ragguardevolissimo, nonchè di una pila di 400 elementi zinco-carbone nell'acido cromico, e di un'altra di più piccole dimensioni composta di 800 elementi. Il Laboratorio è pure fornito di una discreta collezione di prodotti purissimi, nella quale sono ampiamente rappresentati la serie degli alcoli, degli acidi grassi, degli acidi della serie aromatica, dei fenoli, degli idrocarburi ecc., nonchè di tutti i materiali in vetro e in porcellana e in platino occorrenti per tali ricerche. Esso possiede ancora tre bilance di precisione, due apparecchi a combustione per le analisi organiche, l'uno di Germania, l'altro costruito dal signor Turchini di Firenze: e questi due apparecchi non sono di troppo, visto che in queste ricerche è accaduto sovente di dover fare più analisi organiche



## Elettrolisi della glicerina con elettrodi di carbone e di platino;

per A. BARTOLI e G. PAPASOGGI.

In una memoria da noi pubblicata già da molto tempo (1) accennammo ai risultati ottenuti nella elettrolisi della glicerina. Ritorniamo ora sopra questo argomento più diffusamente, quantunque il Sigr. Rénard in un suo pregevole lavoro sulla ossidazione degli alcoli per mezzo della elettrolisi abbia già sottoposto all'azione della corrente elettrica, impiegando soltanto elettrodi di platino, molti liquidi alcoolici, come alcool metilico, etilico, glicol glicerina, mannite, glucosio (2) proseguimmo in questo nostro studio, già da noi intrapreso avanti che avessimo cognizione del lavoro del Rénard, perchè la differenza fra la natura degli elettrodi usati da noi (carbon di storta e grafite) e quella degli elettrodi adoperati dal Rénard (platino) ce lo fecero ritenere nuovo ed interessante.

### I. Elettrodi di carbone di storta.

Elettrolizzammo della glicerina diluita con ugual volume di acqua acidulata al 20 % di acido solforico; l'elettrodo negativo era di platino, il positivo di carbone di storta che pesava grammi 328,10:

nello stesso giorno. Il Laboratorio possiede ancora una non molto numerosa ma bene scelta biblioteca chimica nella quale si trovano tutti i dizionari di chimica antichi e moderni, dal Macquer e dal Klaproth fino al Wurtz, al Watt's, al Gmelin ed al Selmi, nonchè tutti i più importanti libri di chimica, Kolbe, Kekulé, Graham Otto ecc., nonchè varii dei più importanti periodici di tale scienza. I prodotti di consumo e le vetrerie furono in gran parte acquistati coi fondi mensili di cui dispone il gabinetto; la collezione dei prodotti puri e la biblioteca, coi danari che uno di noi ricevè come premio dalla R. Accademia dei Lincei, alcuni anni or sono. Diremo ancora che tutta la parte sperimentale è stata da noi eseguita insieme, e così pure le relative analisi organiche, per cui ci dichiariamo perfettamente solidali ed ugualmente responsabili o meritevoli per tutto quello che di meno buono o di buono potrà trovare il critico in questi nostri studi.

Le spese fatte di nostro conto sono state però assai rilevanti; e dubitiamo di poter proseguire queste ricerche, senza dei sussidi straordinarii.

(1) N. Cimento, 3<sup>a</sup> S. Vol. X, (Sett. 1881) e Gazzetta Chimica T. XI, 1881; La Natura T. V. 1881; Beiblätter zu der Annalen der Physik und Chemie Bd VI. Naturforscher Bd XV, S. 51. Bibliothéque universelle de Genève, 1882; Comptes Rendus T. 94 N° 20 pag. 1339.

(2) Ann. de Chim. et de Physique, S. 5<sup>a</sup> T. XVII, anno 1879.

la pila era formata da 6 coppie Bunsen che si rinnovarono ogni cinque giorni: la glicerina era purissima, distillata nel vuoto, non riduceva il liquor di Feheling, nè imbruniva, se riscaldata con soluzioni di alcali, ec. ec.

Durante il passaggio della corrente osservammo un'abbondante sviluppo d'idrogeno dal polo negativo mentre scarso molto era il gas che si svolgeva dal positivo: il liquido si colorò lentamente, tanto che in ultimo era assai scuro, e mantenne durante l'elettrolisi un odore intenso, soffocante di acroleina. Il carbone che funzionava da elettrodo positivo si disgregava rapidamente, tanto che al termine della esperienza, che durò un mese, era ridotto a soli grammi 106,8, ed al fondo del voltmetro si era depositato un abbondante deposito nero.

Separato l'elettrolite dal deposito carbonoso, fu neutralizzato con carbonato baritico, si ottenne così un liquido quasi incolore che distillammo sino a ridurlo ad un terzo del primitivo suo volume.

La parte distillata, che avea un odore disgustoso, soffocante, che irritava gli occhi ed eccitava la tosse, era una soluzione di triossimetilene, come già avea osservato il Rénard. Infatti questa soluzione evaporata sopra  $H_2SO_4$  abbandonò una sostanza cristallina, solida, bianca, semitrasparente (il suo aspetto ricorda molto la cera bianca), che riscaldata leggermente manda un odore che irrita le vie respiratorie, pochissimo solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool. Sebbene poco solubile nell'acqua pur nondimeno non si separa se questa non è tutta evaporata. Fonde verso  $155^\circ$  ec.

La sua soluzione riduce il liquor di Feheling; riduce a caldo il nitrato d'argento, deponendo il metallo allo stato di polvere, invece la soluzione ammoniacale del sale d'argento è ridotta a caldo ed a freddo metallizzando le pareti del tubo di prova, non decolora l'indaco, nè riduce i sali ferrici in ferrosi. Facendo passare del gas solfidrico nella sua soluzione tenuta alla temperatura di  $60^\circ$  C. si ottiene un precipitato bianco ceroso, con odore agliaceo molto marcato, che fonde a  $80^\circ$  C. è insolubile nell'alcool e pochissimo nell'acqua, ha le proprietà dell'ossisolfuro di metilene  $(C_3H_6S_2O)_2H_2O$ .

Un'altra proprietà che stabilisce la presenza del triossimetilene nel liquido distillato è la seguente: evaporando a b. m. il liquido distillato, mantenendolo costantemente ammoniacale si ottiene per residuo una sostanza cristallina, bianca, con reazione alcalina, che sublima tra  $120^\circ$ - $125^\circ$  C. senza fondere. È solubilissima nell'acqua e nell'alcool assoluto, la sua soluzione acquosa dà un precipitato bianco col nitrato d'argento inalterabile alla luce ed al calore, il com-

posto argentico è solubile negli acidi e nell'ammoniaca, la soluzione ammoniacale non è ridotta dal calore. Questi caratteri sono propri alla esametilenamina del Butlerow  $C_6H_{12}Az_4$ .

Tolto il triossimetilene dal liquido glicerico, ponemmo quest'ultimo a cristallizzare: però non essendosi formato nessun cristallo nel corso di vari giorni, lo trattammo con circa quattro volte il suo volume di alcool assoluto, si ottenne così un precipitato non molto abbondante, che lavato ripetutamente con alcool, fu sciolto in acqua. Questa soluzione che non conteneva quantità apprezzabili di acetato e formiato baritico fu trattata con l'acetato neutro di piombo, non ottenemmo precipitato, ma si formò con l'aggiunta di poca ammoniaca.

Decomposto il sale piombico con l'idrogeno solforato, si ottenne un liquido giallino, acido, che si colora in bruno quando si evapora a b. m.; concentrato sopra acido solforico prende la consistenza sciropposa, senza cristallizzare, è solubile nell'alcool, ha reazione fortemente acida, sposta l'acido carbonico dai carbonati alcalini ed alcalino terrosi, la sua soluzione non riduce il nitrato d'argento, ma questo sale è ridotto quando si renda la soluzione ammoniacale, la riduzione è polverulenta: riduce il liquor di Feheling, converte i sali ferrici in ferrosi. Esso non contiene affatto zolfo.

La sua soluzione trattata con carbonato calcico e quindi evaporata lentamente sopra  $H_2SO_4$  abbandona un sale cristallizzato in aghetti; se questa soluzione si evapora a b. m. incupisce ed il sale calcico non cristallizza più, ma si ottiene invece una massa solida gommosa deliquescente.

Il suo sale di piombo è discretamente solubile nell'acqua dalla quale si può precipitare nell'ammoniaca; l'analisi di questo sale basico di piombo ha dato per 100 p. di sale.

C 10,07      H 1,27      Pb 73,38

il glicerato basico di piombo  $(C_3H_5O_4)_2Pb + PbO$  richiede.

C<sup>o</sup>/<sub>o</sub> 10,63      H<sup>o</sup>/<sub>o</sub> 1,27      Pb<sup>o</sup>/<sub>o</sub> 73,40

Il liquido alcoolico fu distillato per separarlo dall'alcool, e trattato con acetato di piombo ammoniacale dette un precipitato che decomposto con l'idrogeno solforato, riconoscemmo per nuovo acido glicerico, misto però a piccola quantità di una sostanza zuccherina, che riduceva l'indaco, dava una colorazione intensa rossa, quando alcalinizzato si faceva bollire con una goccia d'acido picrico ecc.

In questa elettrolisi rimase molta glicerina indecomposta; ed i prodotti ottenuti furono assai scarsi: si ottenne invece abbondante deposito al fondo del voltmetro che era costituito da carbone dis-

gregato e da molto mellogeno. L'ossigeno elettrolitico dunque ossidava a preferenza l'elettrodo di carbone che l'elettrolite.

## II. *Elettrolisi della glicerina con elettrodi di grafite.*

Cento grammi di glicerina diluita con 100 grammi di acqua acidulata col 20 % di acido solforico, furon tenuti per un mese sotto l'azione di una corrente elettrica sviluppata da 4 Bunsen. Lo elettrodo positivo era costituito da un grosso cilindro di grafite di Ceylan, il negativo da una larga lamina di platino. La pila era rinnovata ogni tre giorni, Durante l'azione elettrica osservammo al polo negativo un abbondante sviluppo d'idrogeno, al polo positivo lo sviluppo non era molto. Il liquido sentiva fortemente d'acroleina mista a triossimetilene come nel primo caso, ma però a differenza di quello il liquido rimase incolore, e l'elettrodo di grafite fu appena disgregato (1): la parte disgregata era una mescolanza di grafite e di ossido grafítico, scaldato infatti rigonfiava fortissimamente ecc.

Il liquido dopo essere stato neutralizzato con carbonato baritico fu distillato e nel liquido distillato trovammo triossimetilene. Il residuo della distillazione, lasciato in quiete, lasciò al fondo del recipiente un'abbondante cristallizzazione di formiato baritico: i cristalli purificati per varie cristallizzazioni ed analizzati seccati a 100° hanno dato il 60,6% di bario (la teoria richiede il 60,4).

Tolto il formiato dall'acqua madre, questa, che era molto densa, simile a pura glicerina, fu trattata con alcool, si ebbe un tenue precipitato salino, formato da una mescolanza di acetato, formiato e glicerato baritico. Separato l'alcool dal liquido glicerico aggiungemmo a questo dell'acetato di piombo ammoniacale che determinò un precipitato bianco insolubile nell'acqua.

Questo prodotto sospeso nell'acqua e decomposto con l'idrogeno solforato, lasciò sciolta una sostanza che ha le seguenti proprietà: È semiliquido, ma stando per lungo tempo su  $H_2SO_4$  si solidifica; è incristallizzabile; solubile nell'alcool, trasparente di colore ambraceo, di sapore dolce, neutra, sebbene sulle carte avesse una leggera reazione acida: nell'evaporare la sua soluzione si avverte l'odore di caramel; è deliquescente, riduce fortemente il liquor di Feheling, decolora l'indaco, riduce il nitrato d'argento ammoniacale. Alcalinizzata e bollita con acido picrico produce un'intensa colorazione ros-

(1) Esso dopo un mese aveva perduto soli tre grammi o quattro del suo peso.

so-sangue: riduce la mescolanza di acetato di piombo e di rame, (liquido proposto dal prof. Campani) riduce i sali ferrici in ferrosi. Questa sostanza ha tutti i caratteri di un glucosio, ma la sua soluzione non pare suscettibile di fermentazione.

### III. Elettrolisi della glicerina con elettrolidi di platino.

Cento grammi di glicerina diluita con 100 grammi di acqua acidulata con acido solforico al 20 % fu tenuta per un mese sotto l'azione di una corrente fornita da 3 elementi Bunsen cambiati ogni tre giorni.

Il liquido si mantenne sino al termine dell'esperienza incolore, aveva il solito odore di acroleina; dagli elettrodi si svolgeva abbondante quantità di gaz. Terminata l'esperienza, si saturò il liquido con carbonato baritico e separato dal solfato e carbonato (1) fu concentrato e lasciato a sè per qualche giorno. Ottenemmo così un'abbondante quantità di bei cristalli trasparenti di sale baritico, di forma prismatica non molto solubile nell'acqua; la soluzione ha tutti i caratteri di una soluzione di formiato baritico, da questa trattata con acido solforico in quantità esatte per decomporre il sale baritico, abbiamo ottenuto per distillazione una sufficiente quantità di acido formico, dal quale in parte neutralizzandolo con soda ne ottenemmo il formiato cristallizzato tabuliforme, deliquescente che fondeva verso 200° c. avendo subito prima la fusione acqua. Calcinato rigonfia molto. La soluzione del sale precipita e riduce il nitrato d'argento, riduce il cloruro di mercurio in calomelano, colora in rosso i sali ferrici, i cristalli del sale sodico trattati con acido solforico concentrato sviluppano decomponendosi ossido di carbonio. Determinata la soda abbiamo trovato che contiene il 33,74 % di Na; il formiato sodico CHO. ONa contiene il 33,80 % di Na.

Analizzato anche il sale baritico, seccato a 100°, abbiamo trovato il 60,66 di Ba per 100, il formiato baritico  $(CHO_2)_2Ba$  contiene 60,35 di Ba %.

Separato il formiato dall'acqua madre, questa dopo qualche altro giorno formò un'altra abbondante cristallizzazione ben differente dalla prima, il sale era bianco opaco e ben cristallizzato a mammelloni: calcinato rigonfia straordinariamente. Decomposto con acido solforico

(1) Abbiamo ricercato, se mescolato al solfato e carbonato vi fosse qualche acido organico il cui sale di bario fosse insolubile, ma non abbiamo trovato quantità apprezzabili di prodotti organici.

il sale baritico abbiamo ottenuto un acido gommoso incristallizzabile, che tenuto lungamente sopra  $H_2SO_4$  giunge ad essere solido. È solubile nell'alcool, è fortemente acido, sposta l'acido carbonico dai carbonati alcalini e terrosi alcalini, riduce il nitrato d'argento ammoniacale, riduce il liquor di Feheling in fiocchi rosso scuri, la soluzione evaporata a b.m. si colora in rossastro, questa colorazione aumenta tenendo l'acido alla temperatura di  $100^\circ$  per qualche ora. Il sale baritico seccato a  $100^\circ$  c. contiene 39,57 % di bario; il glicerato baritico  $(C_3H_5O_4)_2Ba$  contiene il 39,48 % di bario.

L'acido glicerico tenuto per varie ore alla temperatura di  $105-110^\circ$  diviene bruno e perde una molecola d'acqua trasformandosi nel composto  $C_3H_4O_3$ .

L'acido libero da noi ottenuto lasciato per varie ore alla temperatura di  $+100^\circ$  ha dato all'analisi :

$$C\% = 39,66 \qquad H\% = 4,34$$

che corrisponde approssimativamente alla formola  $C_3H_4O_3$ .

Il liquido dal quale furono tolti i sali baritici dell'acido formico e glicerico, conteneva in piccolissima quantità una sostanza che aveva molte proprietà del glucosio; separata dal liquido con l'acetato basico di piombo e decomposto il suo prodotto piombico per mezzo dell'idrogeno solforato, l'abbiamo ottenuto dopo evaporato il liquido nel quale stava sciolta, allo stato solido, come una gomma trasparente, di colore ambraceo tendente al rosso, deliquescente, solubile in alcool, la quale riduceva molto il liquore di Feheling, decolorava l'indaco, riduceva il nitrato d'argento ammoniacale.

## RIASSUNTO

Da quanto si è detto concludiamo :

1° Che i principali prodotti che, nelle condizioni in cui abbiamo sperimentato noi, si formano nella elettrolisi della glicerina, sono : l'acroleina, il triossimetilene, l'acido formico ed il glicerico affatto esente da zolfo ed una sostanza (in tenue quantità questa) che ha i caratteri del glucosio e che potrebbe essere la metilenitana del Butlerow.

2° Che la diversa natura degli elettrodi di carbone di storta o di legna, di grafite e di platino, non influisce sulla qualità dei prodotti che si formano per l'ossidazione dell'elettrolite, ma sì sulla quantità di questi prodotti. Anche il tempo e la forza della corrente influiscono : potranno perciò mancare alcuni dei prodotti a seconda

dell'intensità della corrente e forse anco della sua intensità e densità (1).

3° Che con l'elettrodo positivo di carbone di storta i prodotti sono più scarsi che quando si usa per elettrodo positivo la grafite od il platino: perchè nel primo caso l'ossigeno elettrolitico si combina di preferenza col carbone per formare mellogeno, mentre invece se l'elettrodo positivo è di grafite, questo viene pochissimo ossidato, trasformandosi in ossido grafítico, e la maggior parte dell'ossidazione si compie sul radicale elettronegativo dell'elettrolite (2) dando luogo agli stessi prodotti che si ottengono nella elettrolisi con elettrodi di platino.

Dal Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze.

---

**Fermentazione della glicerina coi Bacteri  
del tartrato ammonico-  
del Dr. AGOSTINO VIGNA.**

---

La fermentazione della glicerina fu già oggetto di studio di parecchi scienziati. Così il Redtenbacher (Annalen der Chemie und Pharm. LVII, 174) trovò che la glicerina fermentando con acqua e lievito di birra a 25-30° forma dell'acido propionico con un po' di acido acetico e d'acido carbonico. Dopo lui Berthelot riconobbe (Annales des Chemie et de Physique LI, 346) che se la glicerina fermenta a 40° con creta e formagio bianco si ottengono degli alcool

(1) Secondo il Renàrd, (loco citato) quando la corrente passasse per molti giorni per la glicerina, si otterrebbe per principale prodotto l'acido ossalico (ciò che noi non abbiamo trovato, quantunque le nostre esperienze abbiano durato un mese o più) e continuando ancora, tutta la glicerina si trasformerebbe in anidride carbonica ed ossido di carbonio.

(2) Si paragoni questo risultato con gli altri già da noi fatti conoscere nella nostra memoria *Sulla elettrolisi dei composti binari* ecc. (fascicolo precedente della Gazzetta Chimica). In quella memoria noi abbiamo studiato l'elettrolisi con elettrodi di carbone delle soluzioni di bisolfito sodico nel quale il carbone di storta rimaneva intatto, mentre il bisolfito si convertiva in solfato; l'elettrolisi delle soluzioni alcaline di pirogallolo delle soluzioni di solfuri alcalini, nelle quali il carbone di storta elettrodo positivo veniva rapidamente ossidato. Ritorniamo tra breve sopra questo argomento importante, della scelta, cioè, nella ossidazione, dell'ossigeno elettrolitico. Vedasi anche la nostra memoria inserita nel Nuovo Cimento, novembre 1882.

diversi, il cui complesso non supera mai il decimo della quantità di glicerina usata. Ma solo Alb. Fitz (Ber. d. D. Ch. Gesell XIV, 867) nella scorsa primavera giunse a risultati praticamente utili. Egli produsse la fermentazione della glicerina con fermento del fieno, (Spaltpilze), e ne ricavò l'8,1 % d'alcool butilico normale con quantità insignificanti d'alcool etilico e propilico normale; inoltre ottenne il 17,4 % d'acido butirrico con tracce d'acido acetico e capronico, l'1,7% d'acido lattico, e il 3,4% del glicole trimetilenico. Infine anche Freund (A. Monatshefte fuer Chemie t. 2, p. 636-642) producendo la fermentazione butirrica della glicerina cogli schizomiceti ottenne, come residuo della distillazione degli alcali, non più glicerina ma glicole trimetilenico bollente a 216-216,5) sotto la pressione di 736 mm.

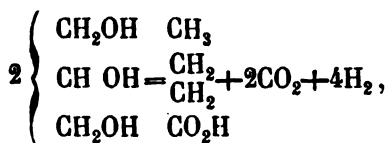
Siccome poi la glicerina forma uno dei componenti normali del vino e non di rado lo si vede impiegata per correggerne la ruvidezza, così l'influenza di questo corpo e dei suoi derivati per fermentazione sulla qualità del vino fu oggetto eziandio di lunghe discussioni su alcuni giornali di enologia.

Ed ora io credetti opportuno di cercare a quali prodotti possa dar origine la glicerina quando fermenti coi batteri che si ottengono colla più grande facilità aggiungendo ad una soluzione di tartrato ammonico piccole quantità dei sali necessari alla nutrizione di questi semplicissimi organismi. Mescolai perciò della glicerina pura (gr. 2200) con una soluzione diluita di fosfato potassico (gr. 22) e di tartrato ammonico (gr. 44).

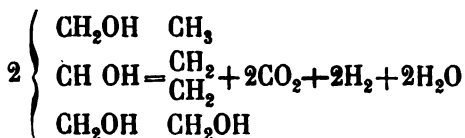
Il miscuglio al quale si aggiunse tosto un poco del liquido contenente i batteri del tartrato ammonico, fu ridotto a 40 litri con acqua comune; indi si mantenne a 20-25°, per due mesi, aggiungendo a poco a poco del carbonato calcareo per saturare gli acidi grassi man mano che andavano formandosi. Durante tutto il tempo della fermentazione si osservò uno sviluppo di gas, che raccolto sopra una soluzione di potassa caustica per assorbire tutto l'acido carbonico si riconobbe essere idrogeno puro. E qui piacemi notare che Berthelot pel primo, 30 anni or sono, constatava lo sviluppo di gas idrogeno con un eccesso di acido carbonico per la fermentazione della glicerina, della mannite ecc. con lievito di birra e carbonato di calce. Si può spiegare questa formazione d'idrogeno libero ammettendo la parziale condensazione e successiva decomposizione di



più molecole di glicerina che darebbero infine dei derivati della serie butirrica normale.



come pure



Terminato lo sviluppo di gas si distillò la metà del liquido con un eccesso di carbonato calcare badando che specialmente da principio fa molta schiuma. Il primo liquido alcoolico distillato si mostrava ricco di gocce oleose che tosto si sciolsero nell'acqua eccedente. Con successive distillazioni e rettificazioni del liquido distillato, previa essiccazione su calce viva e finalmente su carbonato potassico, si ottennero in complesso 270 gr. di alcoli secchi, che rappresentano il 12,4 % del peso della glicerina impiegata.

Allora procedetti alla distillazione frazionata di questi alcoli e risultarono infine ben distinti due soli alcoli, cioè gr. 196 d'un alcool bollente a 116,5-117°, che per tutti i suoi caratteri fisici e chimici si riconobbe essere alcool butilico normale e gr. 72 d'alcool etilico con quantità insignificanti (un gr. circa) di alcoli superiori. Se ora si riferiscono questi numeri al per % di glicerina usata si trova che la quantità di alcool butilico normale giunge al 9 % della glicerina, proporzione veramente grande avuto riguardo alla semplicità del metodo di preparazione, con che si oltrepassa perfino la quantità dello stesso alcool ottenuta dall'Alb. Fitz coi batteri del fieno diligentemente purificati.

Quanto prima, permettendomelo le mie altre occupazioni, in questa R. Stazione Sperimentale, darò anche la quantità approssimata dei varii acidi ottenuti con questa fermentazione, e subito dopo studierò l'azione di questo importante bacterio nelle soluzioni dell'acido citrico, dello zucchero, della mannite, del cremortartaro, della gomma ecc.

Per ora mi basta di constatare che l'alcool butilico normale da me ottenuto lasciando fermentare la glicerina coi batteri del tar-

trato ammonico è superiore per facilità di preparazione, per vistosa rendita ad ogni altro metodo finora conosciuto, tanto partendo dalla glicerina, quanto dall'acido butirrico.

Dalla R. Stazione Enologica Sperimentale d'Asti.

---

### **Sulla refrazione atomica dello zolfo.**

**Memoria di R. NASINI.**

---

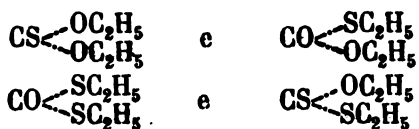
I bei lavori di Brühl sull'indice di refrazione delle sostanze organiche dimostrarono che uno stesso elemento può avere una refrazione atomica diversa a seconda del suo modo di unione cogli altri elementi. Così fu da Brühl stabilito che la refrazione atomica del carbonio ha un determinato valore quando esso è impegnato per le sue quattro valenze con quattro gruppi atomici o atomi distinti; ha poi un altro valore alquanto più grande quando esso per due valenze è impegnato con un altro atomo di carbonio. Per l'ossigeno pure fu da Brühl constatato che il valore della sua refrazione atomica in quei casi in cui esso per le sue due valenze è unito al carbonio (aldeidi, acetoni, ecc.) è più grande che in quelli in cui esso è impegnato con due gruppi qualsiasi monovalenti. Sino ad ora non si sono fatti studi estesi sopra la refrazione atomica di altri elementi polivalenti e quindi proprietà di questo genere non sono state constatate che pel carbonio e l'ossigeno. Per consiglio dell'illustre Prof. H. Landolt io mi rivolsi a studiare la refrazione atomica dello zolfo per indagare le sue variazioni nei varii casi. E qui son lieto di potere esternare al Prof. Landolt i sensi della mia profonda gratitudine per i consigli di cui mi fu largo e per la liberalità nel fornirmi i prodotti e tutto quello che era necessario per condurre a fine questo lavoro da me eseguito nel laboratorio chimico della scuola superiore d'agricoltura in Berlino.

Le sostanze sia organiche che inorganiche contenenti zolfo può dirsi che sino a qui non erano state studiate dal punto di vista degli indici di refrazione. Esistono numerose osservazioni sul solfuro di carbonio (1), una osservazione di Haagen sul cloruro di zolfo (2);

(1) Wüllner. Pogg. Ann. **133**, 1. — Haagen. Pogg. Ann. **131**, 117.

(2) Pogg. Ann. **131**, 117.

inoltre alcune osservazioni di E. Wiedemann (1) sopra alcuni derivati dell'acido santogenico e solfocarbonico, una osservazione di Gladstone sul solfuro di fenile (2). Ma pur troppo di tali osservazioni, eccettuate quelle pel solfuro di carbonio, non si può tenere molto conto, giacchè quanto al cloruro di zolfo Hagen non poté, per le difficoltà sperimentali, fare le determinazioni che rispetto alla riga  $\alpha$  dell'idrogeno, e quanto ai composti studiati da Wiedemann mancano le determinazioni dei pesi specifici fatte alla stessa temperatura a cui furono determinati gl'indici di refrazione, ed è quindi impossibile di potere ricavare con esattezza il valore della refrazione atomica dello zolfo. Notò peraltro Wiedemann che tra due isomeri della specie



l'indice di refrazione è maggiore in quel composto in cui lo zolfo è unito per le sue due valenze con lo stesso atomo di carbonio. Quanto alla determinazione di Gladstone non è detto rispetto a quale unità fu determinato il peso specifico della sostanza, nè vien detto se questa era perfettamente pura (3). Esistono poi delle misure fatte direttamente sullo zolfo solido di Wollaston, su quello liquido di Gladstone, su quello gassoso da Le Roux (4): e finalmente sono da ricordarsi le determinazioni di Biot, Dulong e Arago sull'idrogeno solforato e sull'anidride solforosa gassosa (5), quelle di Croulebois (6) pure sul gas idrogeno solforato, quelle di Ketteler sull'anidride solforosa liquida rispetto alle righe del Li, Na, Th (7).

(1) Journ. für prakt. Chem. [2], 6, 433.

(2) J. Chem. Soc. [2], 8, 147.

(3) Approssimativamente dalla esperienza di Gladstone si deduce il valore 13 per la refrazione atomica dello zolfo rispetto alla costante A.

(4) Wollaston, Ann. Phys. Chim. 48, 45. — Gladstone, J. Chem. Society [2], 8, 101. — Le Roux, Ann. Ch. Phys. 3<sup>e</sup>, 61, 385. Da queste misure è impossibile dedurre esattamente il valore della refrazione atomica dello zolfo rispetto alla costante A. Nondimeno si hanno numeri che sono compresi tra 13 e 15 e che si accordano quindi con quelli da me trovati.

(5) Ann. Chim. Phys. 31, 154. — Esperienze fatte colla luce bianca.

(6) Ann. Chim. Phys. [4], 20, 136. Dalle esperienze di Croulebois si deduce 13,4 per la refrazione atomica dello zolfo rispetto ad A.

(7) Pogg. Ann. [5], 4, 404.

Le questioni che mi sono proposte sono le seguenti: studiare quei composti in cui lo zolfo bivalente è unito con due gruppi monovalenti, come nei mercaptani e nei solfuri organici, onde ricavare il valore della refrazione atomica dello zolfo corrispondente all'ossigeno alcoolico; studiare gli altri, pur troppo poco numerosi, almeno quelli allo stato liquido, in cui lo zolfo, per le sue due atomicità è unito allo stesso atomo di carbonio; finalmente studiare gli altri composti per la maggior parte inorganici o derivati di acidi organici, in cui lo zolfo si ritiene tetra o esavalente e nei quali in generale questo elemento non è più unito col carbonio, per indagare se la variazione di valenza o la sua unione con altri elementi diversi dal carbonio influiscano sulla sua refrazione atomica.

### *Modo di sperimentare.*

Le mie esperienze le ho sempre fatte sopra composti liquidi giacchè non è ancora bene stabilito se possa con sicurezza dedursi da una soluzione il potere refrangente della sostanza disciolta.

Come potere refrangente ho preso due diverse espressioni. Ho continuato a valermi della formola empirica  $\frac{n-1}{d}$ , che i lavori di Landolt e Brühl hanno dimostrato adattarsi ottimamente alle esperienze ed essere pochissimo sensibile alle variazioni di temperatura. In questi ultimi tempi però i due fisici H. A. Lorentz (1) in Olanda e L. Lorenz in Copenhagen, fondandosi sopra basi teoriche e partendo da punti di vista diversi giunsero al risultato concordante che una relazione:

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \text{cost.}$$

è la vera espressione del potere refrangente di un corpo. Le esperienze di Lorenz, di Prytz, di Damiens hanno dimostrato che la nuova formola dà ottimi risultati, migliori dell'altra in quei casi in cui si comparano i poteri refrangenti di una medesima sostanza in istati fisici differenti. Il Prof. Landolt ha calcolato colla nuova formola i risultati delle numerose esperienze sue e di Brühl ed ha dato le refrazioni atomiche degli elementi in funzione della nuova formola. Dei risultati che dà il Prof. Landolt io mi servo appunto in questo lavoro per calcolare i risultati delle esperienze da me fatte. Questi

(1) Wiedemann's, Ann. ●, 64. Wiedemann's, Annalen 11, 70.

valori sono dati dalla seguente tavola dove  $r_\alpha$  e  $r_A$  rappresentano le refrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga  $\alpha$  dello spettro dell'idrogeno e rispetto alla costante  $A$  della formula di Cauchy in funzione dell'antica formula; e  $r'_\alpha$ ,  $r'_A$  gli stessi valori in funzione della nuova formula (1).

		$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+r)d}$	
		$r_\alpha$	$r_A$	$r'_\alpha$	$r'_A$
Carbonio	C	5,0	4,86	2,48	2,43
Idrogeno	H	1,3	1,29	1,04	1,02
Ossigeno alcoolico	O'	2,8	2,71	1,58	1,56
Ossigeno aldeidico	O''	3,4	3,29	2,34	2,29
Cloro	Cl	9,8	9,53	6,02	5,89
Aumento per ogni doppio legame		2,4	2,00	1,78	1,59

Gli indici di refrazione li ho determinati quasi sempre alla temperatura di 20°; qualche volta ho dovuto determinarli a temperature un poco superiori essendo più alta di 20° la temperatura dell'ambiente. Le determinazioni le ho fatte con un ottimo spettrometro di Bartels e Diederichs in Gottinga rispetto alle righe  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  dello spettro dell'idrogeno e alla riga D del sodio. Il metodo era quello delle deviazioni minime. Mi sono servito della formula di Cauchy prendendo il più spesso due, qualche volta tre termini dello sviluppo

$$\mu_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

per il calcolo della costante  $A$ , ossia del valore indipendente dalla lunghezza d'onda. Ordinariamente per il calcolo di questa costante mi sono servito delle esperienze relative alle righe  $\alpha$  e  $\lambda$ . Se cal-

(1) Liebig's, Annalen. 213, 75.

colando per mezzo delle esperienze rispetto alle righe  $\alpha$  e D otteneva per A dei valori concordanti sino alla terza cifra decimale prendeva la media dei due valori per il calcolo della refrazione molecolare, in caso diverso prendeva l'equazione di Cauchy con tre costanti arbitrarie. Come lunghezza d'onda ho adottato i seguenti valori che rappresentano la media di quelli trovati sin qui dai diversi sperimentatori.

	$\lambda$
Riga rossa dell'idrogeno	$H_{\alpha} = C = 6,567$
» gialla del sodio	$Na = D = 5,893$
» verde dell'idrogeno	$H_{\beta} = F = 4,862$
» violetta	$H_{\gamma} = \text{ » } 4,343$

e nei casi in cui ho dovuto calcolare le esperienze di Wiedemann e di Ketteler.

	$\lambda$
Li	$= 6,703$
Th	$= 5,346$

Il peso specifico dei corpi l'ho determinato in generale alla temperatura di  $20^{\circ}$ , rispetto all'acqua a  $4^{\circ}$ , riducendo al vuoto ecc, per mezzo della formula :

$$d_t = \frac{m}{w}(2-\lambda) + \lambda$$

dove  $m$  è il peso della sostanza alla temperatura  $t$ ,  $w$  quello dell'acqua alla stessa temperatura,  $d$  la densità dell'acqua alla temperatura  $t$ , e  $\lambda$  la densità media dell'aria. Naturalmente quando gli indici di refrazione furono determinati a temperature diverse da  $20^{\circ}$  anche i pesi specifici furono determinati alla stessa temperatura. Ordinariamente le determinazioni furono fatte con picnometri Spengel.

I termometri da me usati sia per le determinazioni dei pesi specifici e dei punti di ebollizione, sia per misurare la temperatura nell'interno del piccolo prisma erano divisi in quinti o in decimi di grado e furono da me verificati con ogni cura.

I preparati provengono, nella massima parte, dalla fabbrica di C. F. Kahlbaum in Berlino: furono sempre da me purificati, e le esperienze non furono fatte che sopra esemplari purissimi. Le altezze barometriche furono ridotte a  $0^{\circ}$ .

### OSSERVAZIONI

Come già dissi, io deduco i valori di A e B della formula di Cauchy dalle osservazioni rispetto alle righe  $\alpha$  e  $\gamma$ , e calcolo poi i

valori di  $\mu_D$  e  $\mu_\beta$ . I numeri che si trovano sotto gli indici di refrazione relativi a queste due righe rappresentano appunto le cifre decimali differenti nei valori calcolati.

*Solfidrato d'etile*  $C_2H_5.S.H.$

Di Kahlbaum. Fu seccato su cloruro di calcio e frazionato.

Bolle tra  $36,2^\circ$ - $36,8^\circ$  (corr.) alla pressione di 761 mm.

$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0,83907	1,42769	1,43055	1,43788	1,4445	30,89	18,62
		45				

*Solfuro d'etile*  $(C_2H_5)_2.S.$

Di Kahlbaum. fu seccato su cloruro di calcio e frazionato.

Punto di ebollizione  $92,2$ - $93^\circ$  (corr.) a 754 mm.

$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	$P \frac{P-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0,83676	1,4396	1,44233	1,44929	1,45522	45,97	27,64
		53	61			

*Bisolfuro di etile*  $(C_2H_5)_2.S_2.$

Preparato da Kahlbaum. Fu seccato e frazionato.

Punto di ebollizione  $152,8$ - $153,4^\circ$  (corr.) a 759 mm.

$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0,99267	1,50306	1,50633	1,51604	1,52407	59,75	35,30
		98	50			

*Solfidrato d'isobutile*  $C_4H_9.S.H.$

Preparato da Kahlbaum. Seccato e frazionato.

Bolle tra  $86,6$ - $87,8^\circ$  (corr) alla pressione di 754 mm.

$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0,83573	1,43575	1,43859	1,44547	1,4511	45,65	27,47
		63	59			

*Etere etilico dell' acido monotiocarbonico*  $\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{S.C}_2\text{H}_5)$ .

Gli indici di refrazione di questo corpo furono determinati da E. Wiedemann alla temperatura di  $18,2^\circ$  per le righe del litio, sodio e tallio. La densità fu determinata da Salomon alla temperatura di  $18^\circ$ , cosicchè si può calcolare con molta approssimazione il potere refrangente di questa sostanza. Pur troppo però Salomon non accenna se la densità fu determinata rispetto all'acqua a  $4^\circ$ .

$d_{18}^{20}$	$\mu_{\text{Li}}$	$\mu_{\text{Na}}$	$\mu_{\text{Th}}$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,0285	1,4479	1,4513	1,4544	56,86	34,09
		12			

*Solfidrato d' isoamile*  $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{S.H.}$ 

Preparato da Kahlbaum. Fu seccato su cloruro di calcio e frazionato.

Bolle tra  $116,6^\circ$ - $118^\circ$  (corr.) alla pressione di 763 mm.

$d_4^{20}$	$\mu_{\alpha}$	$\mu_{\text{D}}$	$\mu_{\beta}$	$\mu_{\gamma}$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0,83475	1,43824	1,44118	1,44734	1,45308	53,12	31,94
		08	75			

*Solfuro d' isoamile*  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2.\text{S.}$ 

Analogamente al precedente.

Bolle tra  $214,2^\circ$ - $215^\circ$  (corr.) alla pressione di 754 mm.

$d_4^{20}$	$\mu_{\alpha}$	$\mu_{\text{D}}$	$\mu_{\beta}$	$\mu_{\gamma}$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
0,84314	1,44966	1,45238	1,45889	1,46447	90,45	54,20
		42	913			

*Carbonilditioetile*  $\text{OC}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$ .

Anche di questa combinazione furono determinati da E. Wiedemann gli indici di refrazione rispetto alle righe del litio, sodio e tallio alla temperatura di  $18,2^\circ$ . Il peso specifico fu determinato da



Salomon alla temperatura di 19°. Può ripetersi quello che fu detto per l'etere etilico dell'acido monotiocarbonico.

$d^{19}$	$\mu_{Li}$	$\mu_{Na}$	$\mu_{Th}$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,085	1,5168	1,5237	1,5287	68,22	40,21
ber. 301					

### *Solfuro di carbonio CS<sub>2</sub>.*

Questa sostanza fu purificata trattandola con nitrato di piombo e con soluzione diluita di potassa caustica; quindi seccata e distillata. Bolle a 47,5° (corr.) alla pressione di 764 mm.

$d_4^{20}$	$\mu_{\alpha}$	$\mu_D$	$\mu_{\beta}$	$\mu_{\gamma}$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,2634	1,61847	1,62087	1,65268	1,67515	35,27	20,20
4						

I miei risultati concordano perfettamente con quelli di Wüllner (1) e di Hagen (2) il quale trovò a 20°

$\mu_{\alpha}$	$\mu_{\beta}$	$\mu_{\gamma}$
1,61736	1,65234	1,67483

### *Combinazione CS(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.*

Gli indici di refrazione furono determinati da E. Wiedemann alla temperatura di 18,2° rispetto alle righe del litio, sodio, tallio: il peso specifico da Salomon alla temperatura di 19°. Vale ciò che dissi per le altre due sostanze studiate da E. Wiedemann.

$d^{19}$	$\mu_{Li}$	$\mu_{Na}$	$\mu_{Th}$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,081	1,4563	1,4601	1,4632	57,60	34,51
ber. 593					

(1) Pogg. Ann. 133, 1.

(2) Pogg. Ann. 131, 117.

*Etere etilico dell'acido etilsolforico*  $C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5$ .

Questo composto fu da me preparato secondo il processo di Kurbatow (1) cioè facendo bollire per alcune ore solfito d'argento, joduro di etile ed etere anidro.

Bolle tra 213-213,5° (corr.) alla pressione di 761 mm.

Le osservazioni furono fatte alla temperatura di 22°. Le osservazioni rispetto alla riga  $\gamma$  essendo un po' incerte, io mi sono servito di quelle rispetto alle righe  $\alpha$  e  $\beta$  per il calcolo della costante A.

$d_4^{22}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,14517	1,41733	1,11959	1,42420	1,42684	49,28	29,79
		34		804		

*Anidride solforosa*  $SO_2$ :

Gli indici di refrazione dell'anidride solforosa liquida furono determinati da Ketteler alla temperatura di 24,1° rispetto alle righe del litio, sodio e tallio. Il peso specifico l'ho calcolato colla formola di Andreeff (2).

$$S = 1,483298 - 0,00276894 \cdot t - 0,00000027084 \cdot t^2$$

$d^{22}$	$\mu_{Li}$	$\mu_{Na}$	$\mu_{Th}$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,3667	1,33574	1,33835	1,34108	15,32	9,49
		35			

*Acido solforico*  $H_2SO_4$ 

Ho adoperato l'acido solforico concentratissimo che si ottiene per distillazione e che contiene circa 1 1/2 % di acqua. Nei calcoli non ho tenuto conto di questa piccola quantità d'acqua, perchè la sua influenza sulla refrazione molecolare è piccolissima. Le osservazioni furono fatte alla temperatura di 23°.

$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\lambda$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,82780	1,42659	1,42922	1,43353	1,43745	22,43	13,52
		868	52			

(1) Ann. Chem. Pharm. 173, 7.

(2) Pogg. Ann. 110, 10. — Dall'anidride solforosa gassosa si ricava un valore pochissimo diverso per il potere refrangente molecolare.

*Anidride solforica*  $\text{SO}_3$ .

Ho preparato l'anidride solforica seguendo il difficile processo di Weber (1). L'ho ottenuta assai pura; perfettamente incolora. Le determinazioni sono state fatte impedendo il più che è stato possibile, il contatto dell'aria e si sono ripetute diverse volte e presa la media. Nondimeno non posso nascondere che con gli usuali apparecchi le difficoltà sperimentali sono assai grandi, ed è quasi impossibile d'impedire una parziale idratazione della sostanza. Quindi le misure non offrono quella sicurezza che si ha per altri composti.

$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$P \frac{A-1}{d}$	$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1,9365	1,4077	1,40965	1,41484	16,50	10,00
81					

## RISULTATI

Nelle seguenti tavole sono riuniti i risultati delle esperienze mie, di Wiedemann e di Ketteler sulle sostanze solforate.

La tavola I contiene i pesi specifici e gli indici di refrazione di tutte le sostanze da me studiate, e di più le costanti A, B, C della formula di Cauchy. Soltanto per il solfidrato d'etile e per il solfuro di carbonio ho creduto necessario di usare tre costanti. Nei casi in cui gli indici di refrazione e i pesi specifici sono stati determinati a temperatura diversa da  $20^\circ$ , ciò viene indicato con  $d_t$  posto sopra il numero che rappresenta il peso specifico.

Similmente la tavola II contiene i pesi specifici, gli indici di refrazione e le costanti A e B delle sostanze studiate da Wiedemann e dell'anidride solforosa studiata da Ketteler.

Finalmente la tavola III contiene i poteri refrangenti e molecolari di tutte le sostanze nominate in base alle due formole  $\frac{n-1}{d}$  e  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  sia rispetto alla riga  $\alpha$  dello idrogeno, sia rispetto alla costante A della formula di Cauchy.  $r_\alpha$  e  $r_A$  rappresentano le refrazioni atomiche dello zolfo rispetto ad  $\alpha$  e ad A in base all'antica formula:  $r'_\alpha$  e  $r'_A$  le stesse quantità in base alla nuova formula. Per l'acido solforico, l'etilsolfito d'etile ecc. non ho dato il valore corrispondente della refrazione atomica dello zolfo per le ragioni che tra poco esporrò.

(1) Pogg. Ann. 159, 313.

TAVOLA I.

NOME DELLE SOSTANZE	Formole	Peso mole- colare	$d_4^{20}$	$\mu_\alpha$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	A	B	C
Solfidrato d'etile . . . .	$C_2H_6S$	62	0,89307	4,42769	1,43035	1,43788	1,4445	1,41805	0,34979	2,8117
Solfuro d'etile . . . . .	$C_4H_{10}S$	90	0,83076	4,4396	1,44233	1,44929	1,45522	1,42746	0,52362	—
Bisolfuro d'etile . . . . .	$C_4H_{10}S_2$	122	0,99267	4,50306	1,50633	1,51604	1,52407	1,48670	0,70431	—
Solfidrato d'isobuttile. .	$C_4H_{10}S$	90	0,83573	4,43575	1,43859	1,44547	1,4511	1,42382	0,51456	—
Solfidrato d'isoamile . .	$C_5H_{12}S$	104	0,83475	4,43824	1,44118	1,44734	1,45308	1,42671	0,49745	—
Solfuro d'isoamile . . . .	$C_{10}H_{22}S$	174	0,84314	4,44966	1,45238	1,45889	1,46447	1,43813	0,49646	—
Solfuro di carbonio. . . .	$CS_2$	76	$d_4^{22}$ 1,2634	4,61847	1,62037	1,62268	1,67515	1,5864	1,16098	9,6546
Etere etilico dell'acido e- tilsolforico . . . . .	$C_4H_{10}SO_3$	138	$d_4^{22}$ 1,45417	4,41733	1,41959	1,42420	1,42595	1,41065	0,38896	—
Acido solforico. . . . .	$H_2SO_4$	98	$d_4^{22}$ 1,82730	1,42659	1,42922	1,43353	1,43745	1,41826	0,36202	—
Anidride solforica. . . .	$SO_3$	80	1,9365	4,4077	1,40965	1,41484	—	1,39922	0,36922	—

TAVOLA II.

NOME DELLE SOSTANZE	Formole	Peso molecolare	d	$\mu_{\alpha 1}$	$\mu_{\text{Na}}$	$\mu_{\text{Th}}$	A	B
Etere etilico dell'acido monotiocarbonico	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}_2$	134	d <sup>18</sup> 1,0285	1,4479	1,4513	1,4544	1,4363	0,5161
Carbonilditioetile	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$	150	d <sup>19</sup> 1,085	1,5168	1,5237	1,5287	1,4935	1,0470
Combinazione $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}_2$	134	d <sup>19</sup> 1,031	1,4563	1,4601	1,4632	1,4442	0,5420
Anidride solforosa	$\text{SO}_2$	64	d <sup>24</sup> 1,3667	1,33574	1,33853	1,34108	1,3264	0,4195

TAVOLA III.

NOME DELLE SOSTANZE	Formole	Peso molecolare	$\frac{r}{1-\alpha}$	$\frac{r}{1-\alpha}$	$r_\alpha$	$\frac{A-1}{d}$	$\frac{p}{1-\alpha d}$	$r_A$	$\frac{p(z+\alpha^n n)}{1-\alpha^n n}$	$r'\alpha$	$\frac{A^2-1}{(A^2+\alpha)d}$	$\frac{p(z+\alpha)}{1-\alpha}$	$\frac{2}{\alpha}$
Solfidato d'etile	$C_2H_6S$	62	0,50972	34,60	13,80	0,49823	30,89	13,43	0,30843	7,80	0,30032	18,62	7,64
Solfuro	$C_2H_{10}S$	90	0,52535	57,28	14,28	0,51082	45,97	13,63	0,31471	8,00	0,30711	27,64	7,72
Bisolfuro	$C_4H_{10}S_2$	132	0,50677	64,83	14,41	0,48979	59,75	13,70	0,29782	8,00	0,28934	35,30	7,68
Solfidato d'iso- butile	$C_4H_{10}S$	90	0,52440	49,63	13,23	0,50723	45,65	13,31	0,31270	7,82	0,30327	27,47	7,53
Solfidato d'iso- amile	$C_5H_{12}S$	104	0,52300	54,60	14,00	0,51073	53,12	13,34	0,31462	7,84	0,30716	31,94	7,55
Solfuro	$C_{10}H_{22}S$	174	0,53331	92,80	14,30	0,51983	90,45	13,47	0,31852	7,74	0,31152	54,20	7,46
Etere etilico del- l'acido mono- tiocarbonico	$C_3H_{10}SO_2$	134	—	—	—	0,42431	56,86	13,65	—	—	0,25440	34,09	7,99
Carbonilidietile	$C_3H_{10}S_2O$	150	—	—	—	0,45484	68,22	13,78	—	—	0,26807	40,21	7,78
Solfuro di car- bonio	$CS_2$	76	0,48933	Media	14,70	0,46411	35,27	13,53	0,27748	7,87	0,26578	20,20	7,65
Combinazione $CS(OC_2H_5)_2$	$C_5H_{10}SO_2$	134	—	Media	15,61	0,42983	57,60	14,98	—	—	0,25754	34,51	8,80
Etere etilico del- l'acido etilso- forico	$C_4H_{10}SO_3$	138	0,36442	50,29	—	0,35787	49,38	—	0,21975	—	0,21630	29,85	—
Acido solforico	$H_2SO_4$	98	0,23315	22,87	—	0,22889	22,43	—	0,14039	—	0,13798	13,52	—
Anidride solfo- rossa	$SO_2$	64	—	—	—	0,23937	13,52	—	—	—	0,14828	9,49	—
Anidride solfo- rica	$SO_3$	80	0,21053	16,48	—	0,20620	16,50	—	0,42731	—	0,12497	10,00	—

Dalle tavole qui annesse è facile vedere come lo zolfo abbia, a somiglianza dell'ossigeno, due valori diversi per la refrazione atomica, secondo che esso è unito per le sue due valenze a due gruppi diversi, come nei mercaptani ecc. oppure è impegnato per le sue due valenze con uno stesso atomo di carbonio, come nel solfuro di carbonio e nel composto studiato da Wiedemann. Pur troppo dei composti di questa ultima specie non figurano in questo lavoro che due, ma le osservazioni sul solfuro di carbonio offrono una tale certezza che bastano senza dubbio a stabilire la differenza. Possiamo quindi intanto stabilire che lo zolfo ha due valori per la refrazione atomica, i quali valori sono dati dal seguente quadro:

	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
	$r_\alpha$	$r_A$	$r'_\alpha$	$r'_A$
Solfo con legame semplice	14,10	13,53	7,87	7,65
Solfo con legame doppio	15,61	15,09	9,02	8.84

È facile vedere dalla tavola III come i valori  $r_\alpha$  e  $r'_\alpha$  sieno assai concordanti fra di loro per i composti contenenti solfo con legami semplici: le differenze sono presso a poco uguali a quelle che passano tra i valori  $r_A$  e  $r'_A$ . Ciò dimostra che per questa classe di composti la dispersione è quasi la stessa per tutti.

Quanto agli altri composti ossigenati dello zolfo prendendo i valori noti della refrazione atomica dell'idrogeno, il quale elemento sembra avere un solo valore, e per la refrazione atomica dell'ossigeno prendendo i due valori sin qui conosciuti  $O'$  e  $O''$ , si trova che in qualunque modo si faccia il calcolo, o, per dir meglio, qualunque sia l'ipotesi che si faccia sulla costituzione, si trovano per la refrazione atomica dello zolfo valori molto differenti da quelli precedentemente trovati, ma però abbastanza concordanti fra di loro. Non per voler dare delle formole di costituzione, ma soltanto per mostrare nel modo il più semplice a quali risultati si giunge quando si voglia calcolare il valore della refrazione atomica dello zolfo prendendo i valori noti per H,  $O'$ ,  $O''$ , do in questo quadro i risultati delle diverse ipotesi.

		Refrazione atomica dello zolfo	
		$\frac{A-1}{d}$	$\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
(1) S bivalente	$C_2H_5-S-O-O-O-C_2H_5$	8,91	5,25
	$HO-S-O-O-OH$ . . .	9,01	5,24
	$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ . . . . .	8,40	6,37
	$\begin{array}{c} O-S-O \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ . . . . .	8,37	5,32
(2) S tetraivalente	$C_2H_5-S(=O)-O-OC_2H_5$ . .	8,33	4,52
	$HO-S(=O)-O-OH$ . . . .	8,43	4,51
	$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ . . . . .	6,94	4,91
	$O=S(=O) \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ . . . . . ,	7,79	4,59
(3) S esavalente	$C_2H_5-S(=O)_2-OC_2H_5$ . . .	7,75	3,79
	$HO-S(=O)_2-OH$ . . . . .	7,85	3,78
	$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ S=O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ . . . . .	6,63	3,13



Se volessimo spiegare chimicamente il fatto della variabilità nella refrazione atomica dello zolfo noi non potremmo ricorrere che a due ipotesi. O si vuol tener conto della valenza, e allora è chiaro che in questi composti in cui lo zolfo ha una refrazione atomica così minore esso figura o può figurare come tetra o esavalente e quindi si potrebbe attribuire la diversità nella refrazione atomica a tale diversità nella capacità di saturazione. Oppure, senza tener conto della valenza, si può supporre che lo zolfo non essendo più unito al carbonio, ma all'ossigeno, o, per lo meno anche all'ossigeno, la sua refrazione atomica si sia modificata. Questa ipotesi non avrebbe nulla d'assurdo, bene inteso che in tal caso anche la refrazione atomica dell'ossigeno si sarà modificata. A risolvere questa questione ho intanto intrapreso lo studio dell'etilsolfito d'etile, isomero coll'etilsolfonato d'etile, e nel quale per conseguenza è contenuto ossigeno e che si ammette differire dall'altro soltanto per la valenza dello zolfo. Farò intanto osservare che in alcuni casi è stato constatato che un elemento conserva la sua refrazione atomica indipendentemente dalla qualità degli atomi a lui uniti: così p. e. la refrazione atomica dell'ossigeno è la stessa sia nell'acqua, sia in tutte le combinazioni del carbonio, così pure la refrazione atomica dello zolfo è presso a poco la stessa nei mercaptani, nel cloruro di zolfo, nell'idrogeno solforato. Quanto a decidere la questione della valenza sarebbe necessario di poter fare osservazioni sopra sostanze liquide in cui lo zolfo sia unito al carbonio e figuri come tetravalente in modo indiscutibile; ma pur troppo di tali sostanze non esiste, credo, che l'ossidrato di trimetilsolfina, composto non facilmente purificabile. La questione per ora ha bisogno di nuove esperienze per essere risolta. Io ho già pronto altro materiale per le osservazioni, etilsolfito d'etile, cloruro di solforile, di piosolforile ecc. ecc., e spero presto di poter pubblicare le osservazioni. Rimane intanto accertato che la refrazione atomica di un elemento può variare non solo, come si credeva sino a qui, secondo che esso è più o meno legato con altri elementi, ma che anche altre ragioni come la qualità degli atomi ad esso uniti o la sua differente capacità di saturazione possono influire grandemente sul valore di quella costante. Ricerche analoghe sopra altri elementi polivalenti come, ad esempio, il fosforo, l'azoto e l'arsenico potrebbero ancor meglio delucidare tale importantissima e nuova questione.

---

**Sopra un ossibromotoluochinone;****di G. SPICA ed O. MAGNANINI.**

L'anno scorso uno di noi insieme al Dr. Fr. Canzoneri pubblicò una memoria « sopra alcuni derivati bromurati del toluochinone, » (1) che aveva per iscopo la preparazione dell'ossitoluochinone fin ora sconosciuto. Le esperienze di allora però non condussero al fine desiderato ed invece si fu portati allo studio dei prodotti bromurati del toluochinone solamente. In quella memoria si disse come il tribromotoluochinone, per l'azione della potassa, non forniva che una sostanza bruna resinosa dalla quale nulla poté ottenersi di analizzabile. Ora persuasi noi che forse cambiando le condizioni dell'esperienza, la potassa avrebbe potuto dare qualche ossibromochinone capace poi di poterci condurre all'ossitoluochinone, abbiamo fatto altri tentativi.

Partimmo quindi dal tribromotoluochinone preparato e purificato secondo il processo indicato nella memoria succennata e su di esso fecimo dei saggi adoperando delle soluzioni di potassa a vari gradi di concentrazione ed a freddo per evitare il più possibile la resinificazione. Abbiamo dopo ciò potuto constatare che fra tutte, la soluzione al 5 % era quella che dava migliori risultati; infatti essa, dopo d'aver sciolto il tribromotoluochinone, e dopo poco riposo, acidificata con acido cloridrico precipitava una sostanza fioccosa, color rosso di terra, d'una discreta apparenza. Nondimeno la purificazione di questo corpo è assai difficile e solo poté aversi esente di sostanze resinose per ripetuti trattamenti con benzina a freddo, che leva la maggior parte delle impurezze lasciando indisciolto un residuo bianco rossastro. Questo, sottoposto a replicate cristallizzazioni dall'alcool acquoso, fornì dei bei cristallini tabulari, che si purificarono completamente sciogliendoli più volte in alcool assoluto e riottenendoli per l'evaporazione del solvente. Si presenta allora in cristalli piccoli e splendidi, bianco-rosei, che fondono alla temperatura di 196°-97°.

È da dire intanto che il rendimento di esso è assai meschino; partimmo da più di 20 gr. di tribromotoluochinone e non arrivammo che ad avere un grammo circa del nuovo composto. Di esso abbiamo fatto una determinazione di bromo ed una combustione che ci hanno dato i seguenti risultati:

(1) V. Gazz. Chim. Ital. t. XII, 1882 p. 269.

I. gr. 0,2353 di sostanza fornirono gr. 0,2993 di AgBr.

II. gr. 0,2776 di sostanza fornirono gr. 0,2856 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0482 di H<sub>2</sub>O.

Cioè per %:

Br = 54,14; C = 28,05 ed H = 1,92:

Un ossibromotoluochinone (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.Br.OH), richiede: di Br il 54,05 %, di C il 28,05 % e d'H l'1,68 %; non v'ha quindi dubbio che la potassa à solamente eliminato un atomo di bromo per sostituirlo coll'ossidrile. Questo ossibromotoluochinone, come ognuno può bene prevedere, per la riduzione dovrebbe fornire un ossitoluochinone. Abbiamo tentato tale riduzione sopra un'altra porzione di sostanza che ci preparammo successivamente, per l'azione dell'amalgama di sodio in presenza di acqua, ma non venimmo che ad ottenere del cresol.

La riduzione dunque fu assai energica e tanto da eliminare anche i due atomi di ossigeno chinonici. Questo risultato potrebbe condurci a determinare il posto occupato dall'ossidrile, nel corpo che noi abbiamo preparato, e ciò solo determinando se il cresol che prende origine è orto, para o meta; ma per ora mancandoci la sostanza non possiamo continuare le nostre ricerche; d'altra parte siamo persuasi che cercando di moderare la riduzione si potrà ottenere l'ossimonobromo- e quindi l'ossitoluochinone corrispondenti, e di tutto ci occuperemo appena saremo al caso di continuare le nostre ricerche.

Palermo. Laboratorio chimico della Regia Università, aprile 1883.

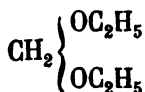
---

**Sull'etere metilendieltico:**

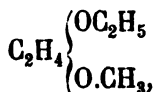
**per LEONARDO PRATESI.**

---

Nella serie degli acetali non si conosce l'acetale, etere metilendieltico



a meno di mettere in dubbio la formola di costituzione del « metil-acetale » di Wurtz (1).

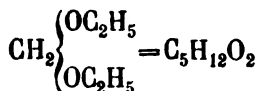


(1) Annales de Chimie et de Physique, 3<sup>a</sup> serie, vol XLVIII, p. 373.

poichè il metodo usato da Wurtz per ottenere questo corpo, cioè facendo agire il biossido di manganese e l'acido solforico su di un miscuglio di alcool etilico e di alcool metilico, può egualmente dare il primo o il secondo di questi corpi o tutti e due.

Avendo distillato del triossimetilene o paraformaldeide  $C_3H_6O_3$ , con un eccesso d'alcool etilico, in presenza d'un pò d'acido solforico concentrato, continuando la distillazione fino a tanto che il liquido distillato si intorbidava coll'acqua, e trattata tutta la porzione distillata con acqua e cloruro di calcio, ebbi la separazione di un liquido più leggiero che feci bollire a ricadere con potassa caustica e quindi riscaldai con altra potassa in tubi chiusi a  $100^\circ$ ; lavai poscia con acqua e seccai su cloruro di calcio.

Il liquido così ottenuto bolliva quasi totalmente fra  $87^\circ$  e  $88^\circ$  e diede all'analisi i seguenti risultati, che concordano colla formula:



dell'etere metilendietilico.

I. gr. 0,3972 di sostanza, bollente fra  $87^\circ$  e  $87^\circ,5$ , diedero gr. 0,4123 d'acqua e gr. 0,8384 d'anidride carbonica.

II. gr. 0,4192 di sostanza, bollente fra  $87^\circ,5$  e  $88^\circ$ , diedero gr. 0,4396 d'acqua e gr. 0,8878 d'anidride carbonica.

III. gr. 0,4233 di sostanza, bollente fra  $87^\circ$ , e  $88^\circ$ , d'altra preparazione, diedero gr. 0,4508 d'acqua e gr. 0,8896 d'anidride carbonica.

Donde si calcola per la composizione centesimale

	I	II	III	Teoria per $C_5H_{12}O_2$
Carbonio	57,57	57,75	57,81	57,69
Idrogeno	11,53	11,65	11,83	11,53
Ossigeno	—	—	—	30,78
				<hr/> 100,00

La densità di questo corpo è stata trovata di 0,8504 a  $0^\circ$ , come risulta dalla media di tre determinazioni sulle frazioni sopra indicate:

I. 0,8502

II. 0,8505

III. 0,8506

È meno solubile a caldo che a freddo;

A  $18^\circ$ , un volume di sostanza si scioglie in circa 11 volumi d'acqua;

A  $30^\circ$ , un volume in 15.

La solubilità è stata determinata mescolando un volume di sostanza con un volume d'acqua maggiore di quello necessario per avere la soluzione satura e poi riscaldando e determinando il punto in cui il liquido cominciava a intorbidarsi.

La densità di vapore, determinata col metodo di Meyer, mi diede 3,52, ciò che corrisponde al peso molecolare 102, mentre il peso molecolare di  $C_5H_{12}O_2$  è 104.

Il punto di ebollizione e la solubilità del corpo, ottenuto per azione del triossimetilene sull'alcool etilico, in presenza d'acido solforico, dimostrano, insieme alla sua composizione, che è isomero col metilacetale di Wurtz e siccome, pel metodo di preparazione, non può essere che l'etere metilendietilico, non può più esser messa in dubbio la formola di costituzione data da Wurtz al corpo chiamato da lui metilacetale.

Napoli, maggio 1883.

### **Ricerca dell'acido solforico libero nei vini e negli aceti;**

**nota di E. POLLACCI.**

È questa una delle ricerche più delicate. Per affermare, con le attuali cognizioni che ad un vino è stato aggiunto dell'acido solforico, è necessario secondo noi, non solo d'isolarlo, ma di essere altresì certi che l'acido libero ottenuto non sia il prodotto delle operazioni, alle quali venne sottoposto. Il metodo di Nessler, quelli fondati sulle reazioni che presentano il carbone e la cenere dei vini, quello di Lessaigne e tutti gli altri fin ora suggeriti non permettevano di raggiungere lo scopo. Un metodo invece che dà soddisfacenti risultati è il seguente:

Ponesi il vino in un bicchiere ordinario di vetro, e vi si immergono delle listerelle fatte con carta da filtrare di buona qualità, ben purificata con acido cloridrico e lavata, appoggiandole alla parete interna del bicchiere, cui esse facilmente aderendo, rimangono benissimo in posto conservando la posizione verticale. La estremità inferiore della cartolina, ossia quella che pesca nel liquido, potrà farsi scendere fin presso al fondo del bicchiere, mentre l'altra estremità, ossia quella che guarda in alto, dovrà elevarsi di un centimetro circa al disopra del fondo del bicchiere medesimo. La

larghezza delle cartoline potrà essere anch'essa di circa un centimetro, ed il numero di 6, 7, 8 e più ancora, tante insomma quante se ne richiedono a rivestire la massima parte della parete interna del bicchiere. Il semplice apparecchio, così montato, lasciassi per 24, 30 o 36 ore in ambiente non troppo freddo, in cui l'aria si rinnovi, e difeso naturalmente il meglio possibile dalla polvere. Nello spazio di soli 4 o 5 minuti, il liquido suol raggiungere la estremità superiore delle cartoline, dove la evaporazione comincia subito attiva, e dove si accamula la sostanza di cui si va in cerca.

Scorso il detto periodo di tempo, staccasi la estremità superiore delle cartoline, si divide e suddivide ben bene, indi riuniti tutti i frammenti in un piccolo mortaio di cristallo, si trituran fortemente e ripetutamente con poco etere a fine di asportarne il meglio possibile l'acido che si cerca, poi si decanta, avvertendo di ripetere anche un paio di volte il trattamento con etere (1). Dopo ciò non rimane più che evaporare il liquido decantato, riprendere il residuo con acqua stillata, filtrare, acidulare il liquido filtrato con acido cloridrico e trattarlo al solito con cloruro di bario.

Questo metodo ha non piccoli vantaggi sull'altro, tra cui quello pure di evitare le reazioni derivanti dalla concentrazione del liquido. Però, nè con l'uno nè con l'altro dei due metodi si può separar tutto l'acido solforico libero dal vino, pure, quando il vino ne contiene, si riesce a separarne, acquistando così la piena sicurezza della di lui presenza nel vino saggiato, dappoichè l'etere, lo ripetiamo, ha il gran vantaggio di *non asportare che l'acido libero*.

Il metodo descritto è ugualmente applicabile al saggio degli aceti.

Pavia, 6 maggio 1883.

(1) I trattamenti eterici potranno pure esser fatti dopo avere accumulati i frammenti di più operazioni, eseguite sulla medesima porzione, o su porzioni diverse, dello stesso vino.

**Sulle relazioni esistenti tra il potere rifrangente  
e la costituzione chimica delle combinazioni organiche;**

**Nota preliminare dei sigg. O. BERNHEIMER e R. NASINI.**

Le esperienze di Landolt, Haagen, Gladstone, sopra un numero grandissimo di derivati saturi della serie grassa dimostrarono, come per questi la rifrazione molecolare è sempre la somma delle rifrazioni atomiche degli elementi, rifrazioni atomiche calcolate basandosi sulle combinazioni medesime, o determinate direttamente dall'elemento. Per questi studi come per gli altri successivi si è sempre presa come costante la espressione empirica  $\frac{n-1}{d}$  che l'esperienza dimostrò pochissimo sensibile alle variazioni di temperatura. Si vide però subito che non tutti i composti soddisfano alla regola. Gladstone e poi altri trovarono, che in generale le combinazioni aromatiche hanno una rifrazione molecolare molto maggiore di quella che si può calcolare sommando le rifrazioni atomiche degli elementi. Si indagò in quali casi ciò accade e si cercò di spiegare con la diversa costituzione chimica il diverso modo di comportarsi rispetto alla luce. Su questo soggetto vanno annoverati i lavori di Brühl e di Gladstone. Brühl con una serie di lavori sperimentali dimostrò: che i composti con un legame oleffinico hanno una refrazione molecolare maggiore di 2 di quella normale contrariamente a ciò che aveva trovato Gladstone; che i composti con due legami oleffinici e i derivati del benzolo hanno una rifrazione molecolare maggiore di 4 e rispettivamente di 6 di quella normale. Da ciò Brühl si credette autorizzato ad ammettere: unica causa dell'aumento nella rifrazione molecolare essere i doppi legami e precisamente ogni doppio legame aumentare di 2 tale rifrazione (rispetto alla costante A della formola di Cauchy); nel benzolo essere contenuti tre legami doppi; il riunirsi degli atomi di carbonio in catena chiusa non avere nessuna influenza sulla rifrazione molecolare, quando non vi sieno anche doppi legami. Gladstone dall'altra parte calcolando le sue antiche esperienze, non troppo esatto, come egli stesso accenna, ed eseguite spesso non sopra sostanze liquide ma sopra soluzioni, giunge alla conclusione che il carbonio ha almeno tre rifrazioni atomiche: 5 (rispetto alla riga A dello spettro solare) nei composti della serie grassa saturi,

ossia quando il carbonio è saturato soltanto per una o due atomicità da altro carbonio: 6 nei composti in cui per tre atomicità è saturato da altro carbonio; 8 quando è saturato per tutte e quattro le atomicità da altro carbonio. Quanto alla spiegazione di Gladstone si può dire subito che non si accorda colle vedute che noi abbiamo sulla costituzione chimica; secondo questo scienziato il trimetilcarbinol, ad esempio, dovrebbe avere una rifrazione maggiore della normale, ora invece dalle esperienze di Brühl si rileva che tale rifrazione è perfettamente normale. Inoltre l' anetolo, in cui pure la rifrazione atomica del carbonio sarebbe 8, secondo una antica esperienza di Gladstone, è un corpo di costituzione nota e non contiene nessun atomo di carbonio unito per quattro atomicità ad altro campo di costituzione nota e non contiene nessun atomo di carbonio unito per quattro atomicità ad altro carbonio. Resta l'ipotesi di Brühl, attraente per la sua semplicità, e che sino a qui non era stata smentita da nessun fatto ben provato. Noi appunto ci siamo proposti di verificare, se tale ipotesi sia generalmente applicabile e se proprio per spiegare l'aumento delle rifrazioni molecolari basti ricorrere ai così detti doppi legami. A questo fine abbiamo istituito esperienze sopra diversi composti e precisamente sopra alcuni derivati della naftalina e sopra combinazioni che, oltre il gruppo della benzina, contengono una catena laterale con un doppio legame, come lo stirolo, l'anetolo, l'alcool cinnamico ecc. ecc. Lo studio di questi composti e le conclusioni che se ne possono trarre costituiscono il soggetto della Memoria che sottoporremo quanto prima al giudizio dell'Accademia. Intanto possiamo con cortezza asserire, che la regola di Brühl non si mantiene affatto per quasi tutti i composti da noi studiati. Prendendo per base delle nostre comparazioni l'indice di refrazione per una lunghezza d'onda infinita; ossia la costante  $A$  della formola di Cauchy, e le due espressioni  $\frac{n-1}{d}$  e  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ , la seconda delle quali è dedotta teoricamente noi giungiamo alle conclusioni che per i derivati della naftalina, bromonaftalina, dimetilnaftalina, etere metilico dell' $\alpha$  naftol, la rifrazione molecolare trovata eccede di circa 14 quella calcolata. Ora secondo la regola di Brühl l'eccesso non dovrebbe essere che di 10. Questo per l'antica formula empirica. Usando della nuova formula si giunge a conclusioni analoghe, soltanto l'eccesso è molto più piccolo. Del resto non sempre le due formule conducono a risultati identici, come mostreremo nella memoria per i derivati del propargile e per alcuni terpeni. Similmente per l'anetolo si ha una rifrazione molecolare maggiore di circa 4 unità



di quella che la regola di Brühl farebbe supporre. E, cosa assai strana, per lo stirole invece la regola di Brühl è applicabile: cosa strana ci sembra per l'analogia di costituzione esistente fra i due corpi. Da tutto questo possiamo intanto concludere, che così come è stata enunciata, la ipotesi di Brühl non basta a spiegare tutti i fatti conosciuti e che ad altre cause debbonsi attribuire le variazioni nella rifrazione molecolare delle combinazioni organiche.

Le sostanze da noi adoperate erano purissime e non si sono mai fatte osservazioni se non dopo esserci assicurati mediante analisi della purezza della sostanza da esaminare.

Il metodo da noi tenuto è quello delle minime deviazioni. Le esperienze le abbiamo fatte mediante un magnifico spettrometro di Starke, che il prof. Blaserna ebbe la bontà di mettere a nostra disposizione e di mostrarcene l'uso. Con questo istrumento si possono fare osservazioni con l'esattezza di due o tre secondi. Delle temperature fu tenuto conto sino ai decimi di grado. Le osservazioni furono fatte rispetto alle righe  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  dello spettro dell'idrogeno e alla riga D del sodio.

Le sostanze, che sino a qui abbiamo studiato, hanno un potere dispersivo enorme, non inferiore a quello del solfuro di carbonio. La formola di Cauchy con due costanti non dà quindi risultati troppo soddisfacenti: i valori delle costanti A differiscono tra loro anche di tre o quattro unità nella terza cifra decimale secondo che si deducono dalle osservazioni rispetto ad  $\alpha$  e  $\gamma$  o da quello rispetto ad  $\alpha$  e D. Era quindi necessario vedere se un'altra formula avesse dato risultati più esatti. Noi abbiamo trovato che la formula di Lommel pure con due costanti:

$$n^2 = 1 + \frac{a}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

dove  $n = \sqrt{1+a}$  ha lo stesso significato della costante A della formola di Cauchy, dà risultati assai più esatti dell'altra, cosicchè crediamo debba sempre preferirsi come dimostreremo con molti esempi nella memoria. Pur troppo però nel caso nostro si tratta di sostanze talmente dispersive che una formula con due costanti non può assolutamente bastare. Ci occupiamo ora di verificare quale delle formole a tre costanti dia risultati migliori, per poterla poi con sicurezza applicare nel ricavare il valore esatto della costante A o di una costante corrispondente. Però possiamo già dire che i risultati finali varieranno di poco giacchè già abbiamo visto in quali limiti

variano i valori di A ed abbiamo trovato che dentro questi limiti si mantengono sempre le stesse relazioni; cioè la differenza tra le rifrazioni molecolari trovate e le calcolate, dimostra sempre inesatta per queste sostanze la regola Brühl.

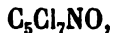
Abbiamo cercato anche di risolvere la questione, se realmente il riunirsi del carbonio in catena chiusa non alteri la rifrazione molecolare. Sino a qui abbiamo studiato il diamilene, gentilmente favorito dal prof. R. Schiff. Il diamilene si comporta perfettamente come l'amilene già studiato da Brühl, ossia la sua rifrazione molecolare eccede di 2 la rifrazione normale: ossia si deve ammettere un doppio legame secondo Brühl. È noto che il prof. Schiff nel suo lavoro sui volunni molecolari giungeva alla conclusione, che nel diamilene non vi è doppio legame, ma invece una catena chiusa. Stiamo anche studiando alcuni prodotti di addizione della naftalina; pur troppo però la purificazione di tali sostanze offre grandissime difficoltà.

Uno speciale apparecchio, del quale daremo a suo tempo la descrizione, ci permette altresì di potere sperimentare con sostanze a punto di fusione elevato, come la naftalina, il naftolo ed il fenantrene.

#### **Ricerche sulla pirocolla:**

**di G. L. CIAMICIAN e P. SILBER.**

In una memoria presentata alla R. Accademia dei Lincei nell'anno scorso da uno di noi assieme al dott. Danesi furono descritte tre nuove sostanze che si ottengono dalla Pirocolla per azione del pentaclo-ruro di fosforo a temperatura elevata. Fra queste attirò già allora specialmente la nostra attenzione il composto che ha per espressione più semplice la formola



avendo esso la singolare proprietà di svolgere ammoniacca se viene bollito con potassa caustica.

Noi abbiamo ripreso lo studio di questi corpi, sui quali pubblicheremo fra breve una memoria più estesa, ed ora ci limitiamo a descrivere la scomposizione che subisce l'anzidetto corpo  $\text{C}_5\text{Cl}_7\text{N}\text{O}$  per l'azione dell'acqua a temperatura elevata.

Riscaldando questa sostanza con acqua in tubi chiusi ad una temperatura di circa  $130^{\circ}$ , essa si scompone in ammoniaca, acido carbonico e cloridrico, e in una materia che non contiene più azoto, la quale è

*L'acido  $\alpha$  bicloroacrilico.*

ottenuto da Bennet e Hill (1) dall'acido mucoclorico.

Riscaldando 4 gr. del corpo  $C_5Cl_7NO$  con circa 20 gr. di  $OH_2$  per 6 o 7 ore in tubi chiusi a  $130^{\circ}$  si ottiene una soluzione perfettamente scolorata. Nell'aprire i tubi si svolge un gas, che fu ben tosto riconosciuto per acido carbonico. Il liquido trattato ripetutamente con etere cede a questo l'acido  $\alpha$  bicloroacrilico mentre la soluzione acquosa contiene ancora acido cloridrico libero, cloruro ammonico ed alcune tracce di materia organica che abbiamo trascurate.

L'acido che si ottiene per svaporamento dell'estratto etereo e che si fa cristallizzare una o due volte dall'acqua, ha la composizione e tutte le proprietà dell'acido  $\alpha$  bicloroacrilico descritto da Bennett e Hill. Esso forma dei piccoli prismi che sono facilmente solubili nell'acqua, nell'etere e nell'alcool mentre si sciolgono più difficilmente nel benzolo e nel solfuro di carbonio freddi. Esso fonde, conformemente a ciò che scrissero gli autori già citati, a  $85-86^{\circ}$ .

I. 0,3345 gr. di materia diedero 0,3160 gr. di  $CO_2$  e 0,0490 gr. di  $OH_2$ .

II. 0,1565 gr. di materia diedero 0,3170 gr. di Ag Cl.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per la formola $C_3H_2Cl_2O_2$	
	I	II		
C	25,77	—	. . . . .	25,53
H	1,61	—	. . . . .	1,42
Cl	—	50,09	. . . . .	50,37

Anche i sali baritico ed argentario dell'acido da noi ottenuto hanno precisamente le proprietà descritte dai due autori inglesi.

*Il sale baritico* cristallizza in scagliette con una molecola d'acqua che perde sotto i  $100^{\circ}$ .

gr. 0,3760 di materia disseccata sull'acido solforico perdettero a  $100^{\circ}$  0,0150 gr. di acqua. •

(1) Berl. Ber. XII, 655.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_3HCl_2O_2)_2Ba + H_2O$
H <sub>2</sub> O	3,99 . . . . .	4,14

gr. 0,3555 di sale baritico deacquificato a 100° dettero gr. 0,1995 di BaSO<sub>4</sub>.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_3HCl_2O_2)_2Ba$
Ba	52,99 . . . . .	32,85

*Il sale argenticò* si ottiene facilmente, precipitando la soluzione acquosa dell'acido col nitrato d'argento, in forma di lunghi aghi finissimi, che si possono far cristallizzare dall'acqua bollente senza che subiscano alterazione alcuna.

0,4150 gr. di sostanza diedero 0,2385 gr. di Ag Cl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_3HCl_2O_2Ag$
Ag	43,22 . . . . .	43,55

• La trasformazione delle sostanze C<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>NO in acido α bicloroacrilico per azione dell'acqua. può essere rappresentata dalla seguente equazione :



Noi per ora vogliamo astenerci dal discutere in che modo debba essere interpretata questa singolare reazione, e quali sieno le conseguenze che da essa si possono trarre, riguardo alla costituzione del corpo C<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>NO ed alla struttura chimica della pirocolla e del pirolo. Ci sembra però degno di speciale menzione il fatto che l'acido α bicloroacrilico si forma anche dall'acido mucoclorico per azione della barite, il quale a sua volta si ottiene dall'acido piromucico trattandolo con un eccesso di cloro.

Noi speriamo di poter risolvere la quistione studiando i prodotti di scomposizione del corpo C<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>NO che si formano, bollendolo con acido acetico diluito e con acido acetico e zinco.

## RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

**Sull'analisi protistologica delle acque potabili:  
di LEOPOLDO MAGGI.**

Per la ricerca dei così detti *microbj* contenuti nelle acque potabili, Certes (Comptes Rendus 81) ha adottato l'uso dell'acido osmico poichè quest'acido, avendo la proprietà di uccidere gli organismi senza sformarli, fa sì che questi si depositino nel fondo in quantità apprezzabile e possano essere sottoposti all'esame microscopico.

La soluzione d'acido osmico usata dal Certes è ad 1,5 per 100. Secondo le sue esperienze 1 c.c. di questa soluzione basta per 30 o 40 c.c. di acqua.

L'A., occupandosi dell'esame microscopico dell'acqua del Lago Maggiore, si è valso del metodo di Certes, per mezzo del quale poté scoprire in quelle acque, delle forme analoghe alle batteriche, particolarmente desmobatteriche. Ma riflettendo che i microrganismi, invisibili senza reagenti, si resero visibili coll'acido osmico e che l'acido osmico è un mezzo d'indurimento del protoplasma, pensò che altri reagenti, capaci di produrre l'indurimento dei microrganismi, rendendoli così opachi e quindi visibili al microscopio, avrebbero potuto servire allo scopo.

E per primo si valse di una soluzione, ad 1 per 800, di cloruro di palladio. Con questo trattamento, fatto nelle stesse condizioni dell'acido osmico, ottenne un precipitato colorato che, esaminato al microscopio, mostrava delle forme batteriche analoghe a quelle osservate pel trattamento con l'acido osmico e di più delle masse di natura protoplasmatica tinte in giallo d'oro.

Con altri mezzi di indurimento, come ematossilina, metilvioletto, magenta, bleu di Lione, si manifestarono i medesimi microrganismi e le medesime masse protoplasmatiche, ognuna delle quali era tinta del colore del proprio reagente. I microrganismi però non prendevano colorazione di sorta. Ha dimostrato infine che questi microrganismi sono innocui, poichè l'ha riscontrato, con le stesse particolarità, in acque ritenute dal criterio empirico come le migliori potabili (*Le Stazioni sperimentali agrarie italiane* Vol. XI. pag. 28, Fasc. 1°, 1882.)

**Sulla ricerca dell'acetone nelle urine:  
di D. VITALE.**

Uno dei criterii per decidere della presenza dell'acetone nelle urine è quello fondato sulla formazione dell'iodoformio per mezzo dell'ioduro potassico iodurato; questo metodo presenta degli inconvenienti, dappoi-

chè la forma caratteristica cristallina del jodoformio non sempre viene con nettezza a svelarsi, non solo, ma anche molte altre sostanze contenute nelle urine possono produrre jodoformio con la soluzione jodica. In quanto alla prima parte l'autore propone un metodo per mezzo del quale possono scoprirsi anche piccole quantità di jodoformio.

Scaldando in un tubettino di vetro tracce di iodoformio con un granello di potassa ed una piccola quantità di timolo producesi, attorno al timolo fondente, una colorazione violacea. L'alcoole discioglie questa materia colorante tingendosi in rosso violaceo. Se poi al prodotto della reazione si aggiunge acido solforico concentrato si ha una colorazione rosso scarlatto.

Il cloroformio dà anche simile reazione, però a freddo.

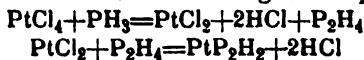
In quanto poi che oltre all'acetone altre sostanze contenute nelle urine come aldeide ed alcool possono produrre del jodoformio con joduro potassico jodurato l'a. fa osservare che la formazione del jodoformio dall'acetone è istantanea, mentre dall'alcool avviene dopo molte ore e solo da una quantità relativamente grande di alcoole. La distinzione però dell'acetone dall'aldeide è molto più difficile, dappoichè tutti e due presentano, con la soluzione jodica, identiche reazioni. In tal caso egli propone la seguente reazione, negativa per l'aldeide, positiva per l'alcoole e l'acetone: aggiungendo ad un liquido contenente piccola quantità di alcoole od acetone, un po' di potassa caustica e solfuro di carbonio, per agitazione il liquido assume una lieve colorazione gialla, se in allora si versa una goccia di una soluzione di molibdato neutro d'ammonio e tanto acido solforico diluito da rendere debolmente acido il miscuglio si osserva subito una colorazione rosso-violacea dovuta alla formazione di xantato di molibdeno. Tale colorazione non osservasi coll'aldeide, la quale invece fa assumere al liquido una tinta verde azzurra dovuta alla riduzione dell'acido molibdico. (*Giornale di Farmacia e Chimica*, t. XXX, p. 145, 1883)

### **Studio sopra alcune reazioni dell'idrogeno fosforato gassoso:**

**di A. GAVAZZI.**

1° Da questo studio risulta che: dall'azione di un forte eccesso di idrogeno fosforato gassoso su d'una soluzione acquosa e neutra di tetracloruro di platino si ottiene un precipitato di  $\text{PtPH}_2$ .

La reazione avverrebbe secondo le seguenti equazioni:

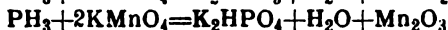
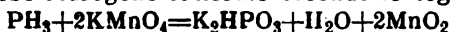


Il fosfuro  $\text{PtPH}_2$  è d'un colorito giallo d'ocra, insolubile in acqua ed in acido cloridrico; all'aria s'infiamma fra i 100 ed i 110°, s'infiamma ancora in contatto dell'acido nitrico fumante.

2° Dall'azione dell'idrogeno fosforato gassoso su una soluzione di anidride arseniosa in acido cloridrico si forma l'arseniuro di fosforo  $\text{AsP}$ .

3° A bassa temperatura il permanganato potassico in soluzione ac-

quosa assorbirebbe l'idrogeno fosforato secondo le seguenti equazioni:



(Letta nella seduta del 14 giugno 1882 alla Accademia di Bologna)

**Sulla non esistenza di una proprietà tossica  
della saliva umana;**

**di G. CAGLIO ed E. DIMATTEI.**

Gli A. mostrano come la saliva umana per sé non possessa alcuna azione tossica, e che la velenosità ad essa attribuita dal Pasteur, dal Vulpian e da altri sia dovuta ad un principio di infezione che si sviluppa nella bocca per la decomposizione della saliva (*Archivio per le Scienze mediche*, Vol. VI, n. 6).

**Nuovi studi sulle ptomaine;**

**di A. SOLDAINI.**

L'A. per ovviare alle difficoltà che s'incontrano nell'estrazione e nella purificazione delle ptomaine, seguì il seguente processo. Fece digerire con alcool acidificato con acido ossalico i visceri putrefatti e distillato l'alcool ripigliò con acqua distillata; dibattè in seguito il liquido acido con solfuro di carbonio e con etere, alcalizzò con calce e spostò con etere, cloroformio ecc. Per purificare i diversi estratti distillò frazionatamente in corrente d'idrogeno. Dalle esperienze fatte con questo metodo l'A. conclude, che le ptomaine sono liquidi incolori, alterabili alla luce e all'aria, solubili alcune in etere, altri in cloroformio ecc. tutte più o meno nell'acqua. Di odore gradevole se pure presentano reazione tanto più fortemente alcalina quanto è più elevato il loro punto di ebollizione. Ritene finalmente che ancora non si hanno nella scienza degli studi sufficienti per dire se sono delle ammidi, delle ammine o dei veri alcaloidi, (*Atti della R. Accademia dei Fisiocritici di Siena*).

**Rivista di Chimica medica e farmaceutica**

Vol. 1° 1883

Fasc. III (marzo). **Catoina e paracatoina;** di P. Albertoni, p. 81.

**Sul potere ipnotico della paraldeide;** di P. Albertoni, p. 86.

**Le ptomaine. Ricerche chimiche, fisiologiche e medicolegali;** di I. Guareschi e A. Mosso, p. 92.

Come abbiamo detto questa memoria sarà inserita per intero in uno dei prossimi fascicoli della Gazzetta.

Fasc. IV (aprile). **Le ptomaine. Ricerche chimiche, fisiologiche e medico-legali;** di I. Guareschi ed A. Mosso, p. 122.

**Su tre casi di avvelenamento per funghi; di P. Giacosa, p. 136.**

**Sulla formazione dell'acido ossalico nell'organismo animale; di G. Gaglio, p. 137.**

L'acido ossalico, allo stato di ossalato di calcio, non esiste nelle urine delle rane normali; se però queste vengono, per parecchi giorni, immobilizzate con mezzi sia meccanici che fisiologici viene allora provocata l'ossaluria.

L'ossalato di calcio constatato dal Vulpian nella rana curarizzata, non è che un fatto particolare dell'immobilizzazione e non una anomalia speciale dovuta al curaro.

Se ad una rana si estirpano i reni o si distrugge il cervello ed il midollo spinale o si estirpa il fegato e si immobilizza per parecchi giorni si rinviene sempre in essa l'ossalato nelle urine; l'acido ossalico adunque non si forma nella vescica, ma proviene dal sangue e la sua formazione è indipendente dall'influenza dei centri nervosi e dal glucosio che si elabora nel fegato.

Facendo diminuire la funzione della respirazione estirpando i polmoni alle rane o tenendole nel vuoto od in un ambiente d'aria confinata o facendole morire asfissiate non si è mai osservato acido ossalico né nelle urine né nel sangue. Pare adunque che la produzione dell'acido ossalico sia in più diretto rapporto con il rallentamento della circolazione del sangue che si produce nell'immobilizzazione, anziché coll'affievolimento dei processi di combustione respiratoria, deduzione confermata dal fatto che nelle rane immobilizzate in ambiente di puro ossigeno si rinviene l'ossalato nella vescica.

#### **Atti della R. Accademia dei Lincei**

Transunti.-Vol. VII, Fasc. 1°-10°, anno 1882-1883.

**Sulla presenza dell'Ittrio nello sfeno della sienite del Biellese; pag. 34**

Il prof. Cossa ha trovato nello sfeno della sienite del Biellese le terre dell'ittrio e della cerite in una quantità che raggiunge il 2,30 per cento circa. Egli fa notare l'importanza che può avere il fatto osservato, perchè contribuisce ad accrescere i caratteri di analogia già osservati tra la composizione della sienite del Biellese e quelle di Plancheuschengrund e di Svezia. Inoltre il rintracciamento nelle rocce delle Alpi di sostanze che per molto tempo si credevano esclusive di alcune limitate località del nord d'Europa, dimostra la diffusione dei metalli rari, e mette in maggiore evidenza la loro associazione con composti di calcio, associazione che può avere qualche importanza nello stabilire il loro grado di valenza. La descrizione dettagliata delle ricerche eseguite formerà argomento di una memoria che sarà fra breve presentata all'Accademia.

**Sull'azione del cloruro di cianogeno sul composto potassico del Pirrolo; di Ciamician e Dennstedt, p. 40 V. Gazz. Chim. Ital. Vol XIII, pag. 102.**



**Sulle polveri meteoriche e l'analisi chimica delle terre del Sahara; del prof. Tacchini.** p. 134.

Dallo studio intorno all'origine delle piogge di sabbia o polvere meteorica raccolta in Italia e specialmente in Sicilia, risulta che questa sabbia proviene dall'Africa in occasione di quei cicloni che portano di conseguenza correnti forti da sud-est a sud-ovest sulla Sicilia e continente italiano.

Il prof. Tacchini, assieme al compianto prof. Macagno il quale si occupò della parte chimica, ha avuto agio di fare un confronto tra queste polveri e quelle del deserto di Sahara, dal quale confronto viene confermata la provenienza dall'Africa di queste polveri meteoriche.

**Ricerche sulla picocolla; di Ciamician e Silber,** p. 440. V. Gazz. Ch. t. XIII, p. 320.

**Memorie dell'Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna.**

Serie IV, Tomo 3°, Fasc. 3° e 4°.

**Sull'uso del solfato ferrico nell'assaggio degli joduri mescolati con cloruri e bromuri alcalini; di A. Gavazzi,** p. 589.

L'a. ha voluto constatare se il processo del Duflos per la determinazione del jodio sia applicabile nel caso che il joduro si trovi mescolato con cloruri e bromuri alcalini.

Il processo del Duflos consiste nel far bollire una soluzione di joduro con cloruro ferrico e nel ricevere i vapori di jodio in una soluzione concentrata di joduro potassico.

L'a. prova che tale processo non è attuabile adoperando cloruro ferrico, dappoichè, sebbene il cloro rimanga nel pallone distillatorio, pure assieme all'jodio viene trasportato anche il bromo.

L'a. però sostituendo il solfato ferrico al cloruro prova che l'inconveniente viene ad evitarsi, poichè, in tal caso, da un miscuglio di cloruro, bromuro ed ioduro soltanto l'jodio viene trasportato. Per facilitare la solubilità del solfato ferrico, l'a. aggiunge, secondo le indicazioni di Barreswil, una piccola quantità di solfato ferroso.

Per ricercare poi il cloro nei joduri commerciali l'a. propone di isolare l'jodio dal cloro per mezzo del solfato ferrico, dappoichè tutto il cloro resta nel pallone senza tracce di jodio. L'istesso metodo stima conveniente nel ricercare tracce di joduri mescolate a quantità forti di bromuri e cloruri; con il qual metodo egli è riuscito a svelare un decimiligrammo di joduro potassico mescolato con grammi 10 di cloruro sodico a grammi 10 di bromuro. Conchiude infine che il solfato ferrico è un mezzo semplice e spedito per avere il jodio purissimo e che potrebbe servire anche per l'estrazione industriale.

**Intorno all'azione del joduro metilico sulla leucina ed altre sostanze analoghe; di Körner e Menozzi, p. 34.**

**Intorno agli alcaloidi della corteccia di Angustura; di Körner e Bohringer, p. 320.**

**Glie ed Acque potabili; di L. Maggi, p. 421.**

L'a. ha sperimentato che il cloruro di palladio da lui trovato molto adatto nella fissazione degli afaneri contenuti nelle acque potabili (Gazzetta Chim. Ital. t. XIII, p. 320) si presta molto bene nella fissazione delle glie.

Il cloruro di palladio, precipitando tutta la glia contenuta in un dato volume d'acqua, potrebbe riuscire un reagente adatto anche per la determinazione quantitativa.

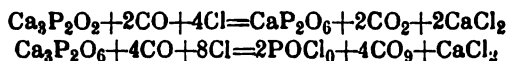
### **Rendiconto dell'Accademia delle scienze di Napoli.**

Anno XXII, Fasc. 1° a 4°, 1883.

**Brevi osservazioni sopra una recente comunicazione di I. Riban; del socio Ag. Ogliastro, p. 15.**

Il Riban, in una nota « sopra un metodo di trasformazione del fosfato tricalcico nei composti clorurati del fosforo » ricorda che il fosfato tricalcico non è riducibile dal solo carbone, ma che lo stesso sale, mescolato a carbone, viene attaccato al rosso dal cloro, generandosi, secondo le condizioni, prodotti diversi.

Il Riban ha osservato che tale trasformazione non ha più luogo a temperatura anche di poco inferiore al rosso nascente, ma che facendo passare ossido di carbonio con cloro in un miscuglio di fosfato tricalcico è intieramente trasformato anche a bassa temperatura secondo la equazione:



Il Riban crede che la riduzione sia dovuta all'ossido di carbonio e che il carbonio non faccia altro che condensare CO e Cl rendendoli così più attivi.

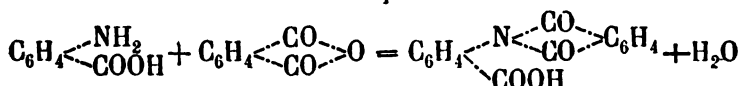
Ora l'a. fa osservare che fin dal 1878 il prof. Paternò ha dimostrato (Gazz. Chim. Ital. t. VIII, p. 233) che facendo passare cloro ed ossido di carbonio sul carbone animale si forma ossicloruro di carbonio. L'a. quindi crede probabile che la superiore riduzione del fosfato tricalcico si debba all'azione dell'ossicloruro di carbonio formatosi.

# Sull'acido ftalamidobenzoico (1,3);

di ARNALDO PIUTTI.

Questo lavoro si collega con quelli del prof. Ugo Schiff sui derivati aldeidici dell'acido amidobenzoico e della amidobenzamide (Gazz. chim. XI, 451 e XIII, 113) e con uno mio proprio sulle ureidi ftaliche (Gazz. Chim. XII, 169).

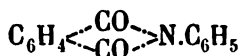
Come l'urea, anche l'acido amidobenzoico agisce sull'anidride ftalica, ma in questo caso con eliminazione d'acqua, formandosi l'acido ftalamidobenzoico secondo l'equazione :



Questo acido, che si ottiene facilmente fondendo quantità equimolecolari di acido metamidobenzoico e di anidride ftalica e cristallizzando il prodotto dall'alcool, venne già descritto da Gabriel (Berichte XI, 2262) col punto di fusione 276°, probabilmente non corretto.

I preparati che mi servirono in questo lavoro e che formavano aggregati mammellonari di piumette bianchissime, fondevano dai 281° ai 283°. Questo punto di fusione viene notevolmente abbassato da piccole quantità di altre sostanze (1).

Nell'acido ftalamidobenzoico il ftalile è legato all'azoto dell'acido amidobenzoico coi due carbonili. Tale legame è assai stabile, poichè, per l'azione del calore, il composto si sdoppia in fenilftalimide:



ed in anidride carbonica.

Mi lusingavo perciò che derivati di questo acido, in cui l'OH del carbossile fosse sostituito, si decomponessero in tale maniera che il carbonile ed il gruppo sostituito del composto originale potessero legarsi alle sostanze in presenza delle quali la reazione avveniva.

(1) P. es. una mescolanza di 2 p. di acido e 1 p. di fenilftalimide fonde verso 250°; parti eguali di queste due sostanze fondono da 235° a 240°.

Mi rivolsi perciò da principio a preparare l'anilide ftalamido-benzoica per l'azione dell'anilina sull'acido ftalamidobenzoico.

È chiaro che se questa anilide dà fenilftalimide, come l'acido corrispondente, rimane libero il gruppo  $\text{CO.N.C}_6\text{H}_5$  che è reaziona-  
bile e può in diverse maniere agire sull'anilina medesima.

Ma fin dalle prime prove incontrai grandi difficoltà, ottenendo per l'azione più o meno prolungata dell'anilina sull'acido ftalamido-benzoico, ora sostanze facilmente cristallizzabili e fusibili dai  $190^\circ$  ai  $240^\circ$ , ora sostanze amorfe fortemente colorate e fusibili a temperatura più bassa. In tutti quei casi però in cui l'azione non era di molto protratta, poteva separare quantità rilevanti di fenilftalimide (dal 50 al 75 per % dell'acido impiegato) e accanto a questa trovava sempre quantità variabili di acido ftalamidobenzoico, anche quando l'anilina era in grande eccesso.

Ho principiato lo studio della reazione cercando di spiegare la provenienza della fenilftalimide.

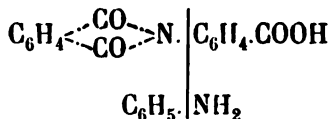
Questa sostanza si può formare in due maniere:

O dall'acido ftalamidobenzoico per eliminazione di anidride carbonica:



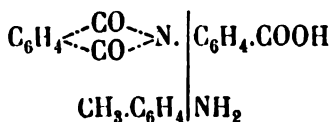
come appunto si decompone al calore l'acido secco.

O per una mutua doppia decomposizione fra anilina e acido ftalamido-benzoico:



La questione si può facilmente decidere facendo agire sull'acido ftalamidobenzoico una delle monamine primarie omologhe coll'anilina e scelsi la paratoluidina. È vero che fenilftalimide e tolilftalimide differiscono di poco nella loro composizione centesimale, ma si possono poi facilmente distinguere per altri caratteri.

Se la fenilftalimide si formasse per eliminazione di anidride carbonica dall'acido ftalamidobenzoico, essa si sarebbe dovuta formare anche colla paratoluidina, mentre se la reazione avvenisse nella seconda maniera, i prodotti dovrebbero essere *tolilftalimide* e acido amidobenzoico a seconda delle formole:



*Azione della paratoluidina sull'acido ftalamidobenzoico*

Gr. 5 di acido ftalamidobenzoico vennero disciolti in pochi centimetri cubici di paratoluidina (fus.  $45^{\circ}$ ) quasi bollente. Col raffreddamento si ebbe una massa cristallina bruna che fondeva al calore della mano. Questa massa venne sbattuta a più riprese con acqua calda, nel quale trattamento diventa cristallina e dura. Esauroita con acido cloridrico diluito si scioglie nell'alcool bollente, da cui, col raffreddamento, cristallizzano lunghi aghi splendenti di paratolilftalimide col punto di fusione  $201^{\circ}$ - $202^{\circ}$  (Gabriel dà il p. di f.  $200^{\circ}$ ). Fondendo questa imide con potassa, distilla paratoluidina, che in breve si solidifica in lamine aventi il punto di fusione di questa sostanza.

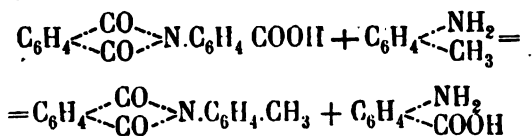
Nelle acque madri della tolilftalimide si trova anche in questo caso una piccola quantità di acido ftalamidobenzoico, che difficilmente si separa dalla imide, ma che finalmente si ottiene con tutte le sue proprietà caratteristiche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool.

La soluzione acquosa ottenuta nel primo trattamento del prodotto della reazione viene evaporata a b. m. Si ottiene così un residuo solido in croste alquanto colorate, che si scioglie di nuovo nell'acqua calda e si decolora con carbone animale. Col raffreddamento si depongono piccoli mammelloni bianchi, fusibili dai  $173^{\circ}$  ai  $175^{\circ}$  e che presentano i caratteri dell'acido metamidobenzoico. Nel cloridrato di questo acido, costituito da piccoli aghi splendenti, venne determinato il cloro col metodo di Volhard.

	I	II
Sostanza	gr. 0,150	0,210
Soluzione norm. di Ag. impiegata	cc. 8,54	12,04
Cloro corrispondente	gr. 0,030317	0,04274
Cloro in 100 parti	20,21	20,35

Per  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  si calcola cloro in 100 = 20,46

I prodotti della reazione fra la paratoluidina e l'acido ftalamidobenzoico sono dunque paratolilftalimide e acido amidobenzoico, secondo l'equazione:

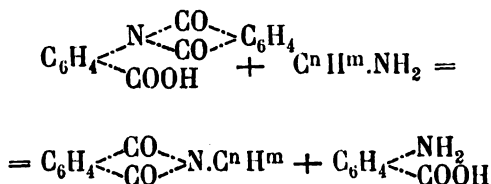


Seguendo lo stesso processo ho potuto ritrovare e separare l'a-

cido amidobenzoico anche nella reazione dell'anilina sull'acido ftalamidobenzoico, ma in quantità che variavano a secondo del tempo per il quale le sostanze avevano fra di loro reagito. Quando l'acido ftalamidobenzoico si discioglie in poca anilina e la temperatura non raggiunge ancora il punto di ebollizione di questa sostanza, si ottiene da una parte acido amidobenzoico e dall'altra la corrispondente quantità di fenilftalimide, mentre nelle acque madri di questa rimane tuttora dell'acido ftalamidobenzoico.

La separazione di queste due ultime sostanze offre però sempre qualche difficoltà dipendente dalla loro eguale solubilità nell'alcool. Con cristallizzazioni frazionate da liquidi alcoolici, non si riesce a togliere tutta la fenilftalimide dall'acido ftalamidobenzoico e le porzioni meno solubili vanno solo a poco a poco aumentando il loro punto di fusione. La separazione riesce assai bene, se invece si adopera come solvente la benzina, nella quale la fenilftalimide è solubile, mentre l'acido ftalamidobenzoico lo è assai poco. Dopo questo trattamento basta cristallizzare il residuo un paio di volte dall'alcool per avere l'acido ftalamidobenzoico assai puro e col punto di fus.  $281^{\circ}$ - $283^{\circ}$ .

Abbiamo dunque come primo risultato che l'anilina e le basi omologhe agiscono sull'acido ftalamidobenzoico formando la ftalimide sostituita corrispondente e ripristinando l'acido amidobenzoico. Possiamo quindi dare come espressione di questa reazione la seguente equazione generale:



Rimaneva però ancora da studiare a questo riguardo il caso più semplice, l'azione cioè dell'ammoniaca sull'acido ftalamidobenzoico.

Gerhardt trattando la fenilftalimide con ammoniaca, ottenne l'acido fenilftalamico:



per assimilazione di una molecola di acqua.

Essendo l'acido ftalamidobenzoico una fenilftalimide carbossilata, si poteva sperare che l'ammoniaca la trasformasse, in modo analogo,

in un acido fenilftalamico carbossilato, cioè. nell'acido ossiftalilmeta-  
midobenzoico :



isomero coll'ac. ossiftalilparamidobenzoico di Michael (Berichte X, 576)

L'azione dell'ammoniaca sull'acido ftalamidobenzoico aveva dun-  
que un interesse da parecchi punti di vista.

*Azione dell'ammoniaca sull'acido ftalamidobenzoico.*

L'acido ftalamidobenzoico si scioglie bene nell'ammoniaca alcoo-  
lica o acquosa. Se questa si impiega diluita e fredda, si forma il sale  
ammonico, da cui l'acido può venire liberato completamente o in  
parte da uno più forte. Ma se l'ammoniaca è assai concentrata o  
l'azione si prolunga e si riscalda, allora coll'aggiunta di un acido  
minerale, l'acido organico non precipita più.

Gr. 5 di acido ftalamidobenzoico vennero disciolti in una me-  
scolanza di ammoniaca acquosa e alcoolica e la soluzione venne ri-  
scaldata per qualche tempo. Lasciai una metà della soluzione nel  
vuoto sull'acido solforico, all'altra metà aggiunsi nitrato di argento.  
Quest'ultimo liquido dopo qualche momento, si rappiglia in una massa  
di lunghi e sottili aghi intrecciati di un composto argentario che, dopo  
essere stato raccolto, lavato e seccato all'aria, perde, mantenuto a  
105°, il 6 per cento all'incirca di ammoniaca.

Gr. 0,3285 del sale che più non perde di peso a 105°, lasciò  
nella calcinazione un residuo di gr. 0,141 di argento, cioè il 42,9  
per cento. Durante questa operazione si forma un abbondante su-  
blimato di ftalimide.

Gr. 0,480, nella combustione diedero : Argento gr. 0,208, acqua  
gr. 0,080, CO<sub>2</sub> gr. 0,661, ossia in centesimi :

$$\begin{array}{rcl} \text{Ag} & = & 42,3 \\ \text{H} & = & 1,85 \\ \text{C} & = & 37,56 \end{array}$$

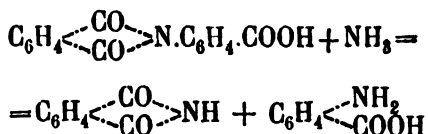
Per la ftalimide argenterica  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CO} \\ \searrow \text{CO} \end{array} \text{NAg}$  si calcola :

$$\begin{array}{rcl} \text{Ag} & = & 42,52 \\ \text{H} & = & 1,57 \\ \text{C} & = & 37,79 \end{array}$$

L'argentammonioftalimide  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CO} \\ \searrow \text{CO} \end{array} \text{N.AgNH}_3$  dovrebbe rinchiu-  
dere 6,26 per cento di ammoniaca.

Nella porzione lasciata nel vuoto si depone pure ftalimide che cristallizza dall'acqua bollente in lunghi aghi fusib. a 229°, mentre dalle acque madri saturate con acido nitrico si ricava una piccola quantità di acido ftalamidobenzoico e poscia nitrato amidobenzoico e nitrato ammonico.

I prodotti principali della reazione sono dunque ftalimide ed acido amidobenzoico a seconda della equazione:



la quale è perciò un caso particolare della equazione generale altrove rappresentata.

In principio di questa memoria io accennai al fatto che quando si fa bollire per molto tempo l'acido ftalamidobenzoico con anilina, accanto a quantità più piccole delle ricordate sostanze si formano materie resinose, assai colorate e di difficile purificazione. Anche decolorate con acetato di piombo e idrogeno solforato, non poteva ridurle in condizioni analizzabili. Davano tutte con furfurol una intensa colorazione rossa e fondevano a bassa temperatura. Dai prodotti di una reazione non molto protratta riusciva però ad isolare, mediante l'acido acetico, una sostanza fusibile verso 128°, assai solubile nell'alcool e nell'etere e che dava pure con furfurol una reazione di un bel rosso-scarlatta, indizio della presenza di un gruppo amidogeno nel nucleo.

Oltre a ciò restava da spiegare la costante presenza dell'acido ftalamidobenzoico nei prodotti delle varie reazioni.

Per veder dunque chiaro l'andamento di questa reazione piuttosto complessa, mi parve necessario di studiare:

1° Se i prodotti della decomposizione dell'acido ftalamidobenzoico coll'anilina potessero di nuovo fra di loro reagire ed in quale maniera,

2° Come agisce l'anilina sopra ognuno di essi separatamente.

#### *Azione della fenilftalimide sull'acido amidobenzoico.*

Gr. 20 di fenilftalimide e gr. 12 di acido amidobenzoico intimamente mescolati, vengono scaldati in un bagno di acido solforico. La massa fonde dai 130° ai 140°. Feci lentamente salire la temperatura fino ai 180°, avvertendo a questo punto l'odore caratteristico



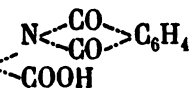
dell'anilina. Mantenendo per qualche tempo costante la temperatura si condensano sul collo del palloncino gocciollette di questa sostanza, mentre la massa a poco a poco si solidifica. Quando è fredda si polverizza e si lava con alcool che toglie anilina, acido amidobenzoico e materia colorante. Si fa bollire allora con una più grande quantità di alcool a ricadere, e col raffreddamento si separa così una prima porzione di fenilftalimide che non entrava in reazione. Il liquido alcoolico viene distillato ed evaporato a b.m. ed il residuo sottoposto a ripetuti trattamenti con benzina per togliere tutta la fenilftalimide. Rimase così una porzione insolubile in questo veicolo e che pesava circa 7 gr.

Dal punto di fusione ( $275^{\circ}$ - $276^{\circ}$ ) e dall'aspetto mi accorsi con sorpresa, di aver da fare coll'acido ftalamidobenzoico. Difatti dopo una cristallizzazione dall'alcool il punto di fusione salì a  $281^{\circ}$  e la analisi diede i risultati seguenti:

	I	II
Sostanza gr.	0,2548	0,250
Acqua gr.	0,076	0,078
CO <sub>2</sub> gr.	0,6315	0,622

Ossia in centesimi:

	I	II	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4$
H	3,32	3,46	3,37
C	67,57	67,84	67,47



Se poi questo medesimo acido si tratta con anilina o con ammoniaca esso dà luogo alle ricordate decomposizioni.

#### *Azione della ftalimide sull'acido amidobenzoico.*

Nella stessa maniera agisce la ftalimide sull'acido amido-benzoico. Le due sostanze fondono verso  $140^{\circ}$ - $150^{\circ}$ , ed a  $180^{\circ}$  comincia lo sviluppo di ammoniaca. Si mantiene la massa per qualche tempo a  $200^{\circ}$ , alla quale temperatura si osserva anche eliminazione di acqua.

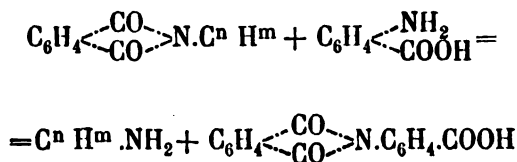
In questo caso si ricava l'acido ftalamidobenzoico con più difficoltà che non nella corrispondente reazione della fenilftalimide, essendo esso accompagnato da una sostanza che non gli permette di cristallizzare bene. Nè si può in questo caso far uso della benzina come mezzo di separazione, essendo la ftalimide e l'acido ftalimido-benzoico egualmente solubili in questo veicolo. Si riesce nondimeno

dopo lavaggi con etere e ripetute cristallizzazioni dall'alcool ad un acido fusibile verso 270°, che all'analisi dà le quantità centesimali di C ed H dell'acido ftalamidobenzoico, e che ne mostra la reazione coll'ammoniaca (1) e coll'anilina.

L'eliminazione dell'acqua in questa reazione, stà in rapporto con la formazione di anidridi sulle quali ritornerò nel seguito di questa memoria.

Dalle esperienze fatte sono dunque autorizzato a concludere che i prodotti della decomposizione dell'acido ftalamidobenzoico coll'anilina e coll'ammoniaca, cioè fenilftalimide, ftalimide ed acido amidobenzoico, possono reagire fra di loro dando nuovamente acido ftalamidobenzoico e rispettivamente anilina ed ammoniaca.

La equazione generale altrove data è dunque una equazione *reversibile*, vale a dire la si può leggere anche in senso contrario:



Questa risoluzione del primo quesito che mi era proposto, permette dunque di stabilire che la costante presenza dell'acido ftalamidobenzoico nei prodotti dell'azione delle amine su questo acido è dovuta in parte ad una ricomposizione di esso dai prodotti della sua stessa decomposizione. Qui, senza dubbio, si stabilisce un equilibrio fra questi prodotti di decomposizione e l'acido stesso, e non sarebbe senza interesse lo studio quantitativo della questione, partendo dai differenti composti che nei modi anzidetti possono condurre all'acido ftalamidobenzoico.

Mi rivolgo ora a risolvere il secondo quesito propostomi, a determinare cioè, in quale maniera agisca l'anilina sui prodotti di decomposizione dell'acido ftalamidobenzoico.

(1) La decomposizione di questo acido con ammoniaca può servire come reazione caratteristica per il caso. Se una quantità assai piccola dell'acido ftalamidobenzoico si bagna con una goccia di ammoniaca e questa si scaccia coll'evaporazione, dopo acidulato con acido acetico, il furfuryl dà la bella colorazione rosso-cremesina caratteristica degli acidi amidati aromatici. L'acido ftalamidobenzoico per sé solo non dà questa reazione.

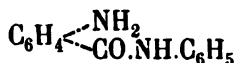
*Azione dell'anilina sull'acido amidobenzoico.*

Per questo studio il prof. Ugo Schiff mi rimetteva un cloridrato da lui ottenuto già due anni fa, separando con acido cloridrico i prodotti della reazione fra acido amidobenzoico e anilina, reazione fatta nell'intento di arrivare all'amidobenzanilide o anche all'anilobenzanilide.

Dopo aver cristallizzato questo cloridrato dall'acqua cloridrica bollente, lo decomposi parzialmente con ammoniacca in modo che le prime porzioni della base che si depongono, trascinassero seco la materia colorante. Il liquido chiaro sovrastante viene allora decantato, addizionato di alcool, portato all'ebollizione e saturato con ammoniacca. Si ottengono così, col raffreddamento, lamine fondenti verso 129°, aventi uno splendore argentico, solubili nell'alcool e nell'etere, poco solubili in acqua e che all'analisi diedero i seguenti risultati ;

	I	II
Sostanza bruciata	0,270	0,259
Acqua	0,1453	0,134
CO <sub>2</sub>	0,7275	0,696
ossia in centesimi :		
H	5,98	5.74
C	73,3	73,29

Il cloridrato era perciò quello dell'amidobenzanilide



per la quale si calcola H=5,66; C=73,58.

La metamidobenzanilide venne ottenuta da Engler e Volkhausen (Berichte VIII, 35) per riduzione della m-nitrobenzanilide con stagno ed acido cloridrico. Essi la descrivono come un corpo abbastanza solubile nell'acqua bollente, solubile nell'alcool e nell'etere, cristallizzabile in lunghi e bianchi aghi fusibili a 114°.

Per prepararmi una certa quantità di questa anilide, feci agire su 20 gr. di acido amidobenzoico, 30 c.c. di anilina. L'acido vi si scioglie bene a caldo, ma col raffreddamento cristallizza per la maggior parte inalterato. Perché la reazione sia completa bisogna quindi far bollire a lungo, ma in questo caso si formano materie coloranti le quali non si possono separare che nel modo indicato, e una so-

stanza amorfa di un rosso-bruno, insolubile nell'acido cloridrico, che non ho ulteriormente studiata.

L'acqua della reazione si elimina a poco a poco, ma non si forma neppure una traccia di ammoniaca. Distillata una parte dell'anilina il residuo viene trattato coll'acido cloridrico e i cloridrati così ottenuti si cristallizzano dall'acqua cloridrica bollente. Il cloridrato dell'anilide è il meno solubile. Dopo una parziale precipitazione con ammoniaca, che lo libera dalla materia colorante viene cristallizzato e si ottiene in belli aghi splendenti, nei quali venne determinato il cloro col metodo di Volhard.

	I	II	III	VI	Calcolato
Sostanza gr	0,300	0,250	0,230	0,4248	per
cc. di soluzione					
norm. di Ag.	12	9,92	7,9	5	$C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NH_2.HCl \\ \searrow CONHC_6H_5 \end{matrix}$
Cloro corrisp.	0,0426	0,0352	0,0280	0,01773	
Cloro in 100 p.	14,20	14,08	14,0	14,20	14,28

Dal cloridrato ricavai poi facilmente l'anilide nel modo già indicato.

Con questo modo di agire dell'anilina sull'acido amidobenzoico si spiega la formazione della sostanza fusibile verso 128° che si forma accanto alla feniltalimide nell'azione prolungata dell'anilina sull'acido ftalamidobenzoico. Infatti questa sostanza dà un cloridrato identico al cloridrato dell'amidobenzanilide, come dimostrai mediante determinazione del cloro.

#### *Ftalamidobenzanilide.*

Avuta così l'amidobenzanilide, abbiamo finalmente il mezzo di passare all'anilide dell'acido ftalamidobenzoico, in una maniera analoga a quella con cui si perviene a questo acido, fondendo cioè l'amidobenzanilide coll'anidride ftalica. Il rendimento è teorico. Le due sostanze intimamente mescolate fondono già a 110°, ed a 130° la reazione è completa. Se ne riconosce la fine dal solidificarsi della massa e dal non svolgersi più acqua. Si fa bollire con alcool a ricadere e si lascia cristallizzare. L'anilide si depone in mammelloni incolori, formati dalla riunione di piccoli prismi e fonde dai 207° ai 209°.

Gr. 0,256 di sostanza bruciata diedero acqua gr. 0,098, CO<sub>2</sub> gr. 0,692, ossia in centesimi:

Trovato  
C = 73,7  
H = 4,03

Calcolato per  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow N \begin{matrix} \swarrow CO \\ \searrow CO \end{matrix} \searrow C_6H_4 \\ \swarrow CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$   
73,68  
4,09

Quest' anilide si decompone col calore in fenilftalimide e composti di odore di mandorle amare. L'ammoniaca tanto acquosa che alcoolica, non vi agisce nelle condizioni ordinarie. In tubo chiuso la decomposizione è profonda, formandosi sostanze diverse dalle prevedute, di cui non ho continuato lo studio. L'anilina agisce pure difficilmente sopra questa anilide. Facendola bollire a ricadere con questa sostanza, anche per molto tempo, rimane in gran parte inalterata, e soltanto una piccola porzione si trasforma in fenilftalimide e amidobenzanilide in modo analogo al già osservato per l'acido ftal-amidobenzoico.

Sembra quindi che la sostituzione del resto anilico all'ossidrile del carbossile renda più stabile il composto e perciò meno reazionabile. Questa stessa diversità di comportamento fra l'acido e l'anilide corrispondente si verifica in moltissimi casi e così anche si ripete per l'anilide amidobenzoica, poichè questa sostanza, fusa con fenilftalimide, si trasforma soltanto in parte in ftalimidobenzanilide per una reazione inversa alla precedente, mentre abbiamo veduto che fenilftalimide e acido amidobenzoico reagiscono facilmente fra di loro.

#### *Anidridi amidobenzoiche.*

Facendo bollire, anche lungamente, l'amidobenzanilide, o il suo cloridrato, con anilina, non si riesce all'anilobenzanilide:



ma, cosa inaspettata, l'amidobenzanilide può perdere gli elementi dell'anilina quando venga fusa con poca anilina e mantenuta per qualche tempo al disopra di 200°.

Rimane nel palloncino una massa che indurisce rapidamente col raffreddamento. Polverizzata e fatta bollire a ricadere con alcool rimane in gran parte insolubile. Questa porzione è pure insolubile negli ordinari solventi, ma si scioglie anche a freddo nell'acido solforico concentrato e dalla soluzione l'acqua la precipita sotto forma di coaguli gelatinosi bianchi.

Tanto la sostanza esaurita con alcool, quanto quella precipitata dalla soluzione solforica sono infusibili e danno all'analisi gli stessi risultati.

	I	II (1)
Sostanza	gr. 0,251	0,230
Acqua	gr. 0,099	0,0904
CO <sub>2</sub>	gr. 0,650	0,592

ossia in centesimi :

H	4,38	4,35
C	70,62	70,2

Dalla soluzione alcoolica che serviva a purificare il precedente composto si separa colla concentrazione una polvere confusamente cristallina la quale dà all'analisi gli stessi risultati della precedente, ma ne differisce per essere fusibile ed alquanto solubile nella benzina, nel cloroformio e nell'etere. Con una serie di cristallizzazioni dall'alcool ho potuto separare una porzione fondente verso 225°, che cristallizza in piccoli mammelloni e conduce per la combustione ai seguenti valori :

Sostanza	gr. 0,265
Acqua	gr. 0,108
CO <sub>2</sub>	gr. 0,686

ossia in centesimi :

H =	4,52
C =	70,60

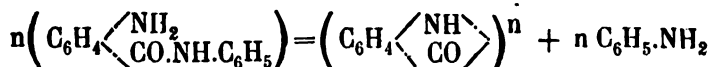
Entrambe queste sostanze corrispondono ad un'anidride interna amidobenzoica, cioè alla formola più semplice di una

*amidobenzoide*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$  corrispond. alle ossibenzoidi  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$

Per l'*amidobenzoide* si calcola :

H =	4,20
C =	70,59

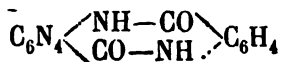
ma senza dubbio le sostanze da me ottenute sono condensazioni multiple e diverse di questo termine. La reazione a cui dà luogo l'amidobenzanilide si può esprimere colla equazione :



Sulla grandezza molecolare di queste anidridi nulla possiamo per ora concludere, ma probabilmente il composto che non fonde corrisponde ad un grado di condensazione maggiore del composto

(1) Sostanza ottenuta dalla soluzione solforica. L'analisi venne eseguita da C. Parenti.

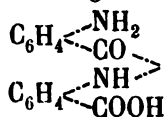
fusibile a 225°, ma già questo stesso deve rispondere almeno alla formola di una *diamidobenzoide*



corrispondente alla dimetaossibenzoide  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O}-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$

La *diamidobenzoide* si può perciò considerare come l'anidride di un composto già ottenuto da Harbordt (Ann. Chem. und Ph. CXXIII, 287) nell'azione dell'acido cloridrico secco sull'acido amidobenzoico scaldato a 200°, al quale corrisponde anche per i caratteri generali.

Il composto analizzato da Harbordt rinchiude gli elementi di due molecole di acido amidobenzoico meno una molecola di acqua, probabilmente concatenati nella seguente maniera :

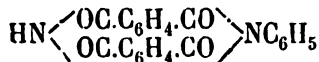


Da questo composto per eliminazione di una molecola di acqua si dovrebbe ottenere una delle anidridi da me descritte.

Queste sostanze però non sono reazionabili. Da esse non si può più ritornare all'amidobenzanilide siccome coll'anilina e coll'ammoniaca anche per una lunga ebollizione, non si alterano. Il composto fusibile a 225°, dal quale mi lusingavo di poter avere l'amidobenzamide, nel trattamento con ammoniaca, resiste all'azione di questa sostanza, anche in tubo chiuso e ad alta temperatura.

La potassa trasforma queste anidridi in amidobenzoato potassico.

Per completare il quadro di questa reazione ho fatto pure agire l'anilina e l'ammoniaca sulla fenilftalimide e sulla ftalimide nell'intento di pervenire ad una catena chiusa:



ma fino ad ora tanto per la fusione di ftalimide e fenilftalimide, quanto per l'azione dell'ammoniaca secca sulla fenilftalimide fusa o per distillazione della medesima con un eccesso di cloruro ammonico, non ottenni il risultato cercato.

L'anilina non agisce più sulla fenilftalimide, ma trasforma completamente la ftalimide in fenilftalimide con eliminazione di ammoniaca.

Continuando lo studio dell'azione di anidridi di acidi bibasici sopra gruppi  $\text{NH}_2$  variamente legati, ho fatto pure agire l'anidride

italica su altri acidi amidati e su alcune monamine secondarie.

Fino ad ora ho risultati coll'acido aspartico, coll'asparagina, e tra parecchie amine secondarie anche colla coniina.

In un'altra memoria esporrò i risultati che ho raggiunti mediante questi composti.

Firenze, Istituto di Studi Superiori.

### **Intorno ad alcuni derivati della berberina:**

**nota di O. BERNHEIMER.**

La reazione che nello studio degli alcaloidi vegetali ossigenati ha dato il risultato più importante è la distillazione secca con potassa. Hlasivetz e Gilm (1) hanno studiato i prodotti che si ottengono fondendo berberina con potassa. Hanno ottenuto due acidi aromatici della formola  $C_8H_8O_4$  e  $C_9H_8O_5$  ed accennano anche alla produzione d'una sostanza volatile di cui notarono soltanto l'odore, somigliante alla chinolina.

Per studiare più da vicino la natura di questa sostanza volatile, ho fatto la fusione in una storta di ferro munita di un apparecchio condensatore. Distillando berberina con cinque volte il suo peso di potassa, la massa si fonde, annerisce, schiumeggia fortemente: si ha sviluppo d'idrogeno e d'ammoniaca e distilla una piccola quantità d'un liquido colorato, con odore che ricorda quello dei fenoli.

Trattando questo liquido con un forte eccesso di potassa e distillando in una corrente di vapore passa gran quantità d'ammoniaca e si osservano nel distillato alcune gocce d'un olio più pesante dell'acqua.

Estraendo il disstillato con etere e scacciando questo a blando calore ho ottenuto una piccola quantità d'un liquido fortemente basico, che distilla a temperatura piuttosto elevata.

La base così ottenuta fu trasformata nel cloroplatinato, il quale è giallo, cristallino, poco solubile nell'acqua.

Per il suo modo di comportarsi coi solventi, il suo punto di

(1) Jahresberichte d. Chemie 1864 pag. 407.



fusione e per la quantità di platino che contiene fu conosciuto identico al cloroplatinato della chinolina.

Infatti il punto di fusione fu trovato a 226°. Hoogewerff e Dorp (1) danno 225°. La determinazione di platino ha dato il seguente risultato.

gr. 0,3378 di sostanza seccati a 100° dettero gr. 0,0971 di Pt.  
In cento parti :

trovato	calcolato per $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt = 29,04	29,13

Il liquido alcalino rimasto nel pallone da cui ho scacciata la chinolina, fu trattato nello stesso modo col quale Hlasiwetz e Gilm operarono. Ho potuto così isolare due acidi che con cloruro ferrico danno la stessa colorazione di quelli studiati da Hlasiwetz, ai quali somigliano anche per l'aspetto.

Mi riservo di ritornare fra breve su questo argomento onde stabilire questa identità con certezza e studiare la costituzione dei due acidi. Collegandosi la produzione di chinolina colla formazione d'un acido piridinetricarbonico ottenuto da Weidel (2) per ossidazione della berberina con acido nitrico si può supporre in questa la presenza d'un gruppo chinolinico.

È noto che la berberina addiziona quattro atomi d'idrogeno trasformandosi in idroberberina, ottenuta da Hlasiwetz e Gilm (3). Tenendo d'occhio ciò che accade per la chinolina si poteva supporre che quattro atomi d'idrogeno si fissassero al lato piridico del gruppo chinolinico. Studiando però l'azione dell'ioduro di metile sull'idroberberina mi sono accorto che ciò non ha luogo.

Trattando idroberberina purissima con un eccesso di ioduro di metile in tubo chiuso per alcune ore a bagno maria, questa si raprende in una massa leggermente colorata in giallo; la quale liberata per distillazione dall'ioduro di metile e ricristallizzata parecchie volte dall'alcool metilico bollente si separa per raffreddamento in mammelloni e piccole tavole lucenti studiate dall'ing. G. La Valle, il quale ha avuta la gentilezza di comunicarmi quanto segue :

(1) Recueil des travaux de chimie des Pays-Bas I, p. 11.

(2) Weidel, Berichte d. d. chem. Gesellschaft 12 pag. 410.

(3) Hlasiwetz e Gilm Ann. Supl. 2 pag. 492.

Sistema: Trimetrico

Costanti  $=a:b:c=1,10332:1:1,78880$ 

Forme osser-

servate  $= (001), (111), (113) \text{ (Fig. 1).}$ Combinazioni  $= (001)(111)(113) \text{ (Fig. 2).}$ 

Angoli	Misurati	Calcolati	(1)
001 : 111	67° 30'	×	8
111 : $\overline{111}$	86° 24'	×	1
001 : 113	38° 45'	38° 49' 30	4
113 : 111	--	28° 40' 30	—

Sfaldatura perfetta (001).

Colore (bianco roseo); all'aria diviene bianco latteo opaco.

Le osservazioni ottiche non è stato possibile poterle effettuare per la istantanea alterabilità che subiscono all'aria.

In tre cristalli misurati si è notato che delle otto facce della piramide (113) ne esistono solo quattro disposte in modo da presentare l'emiedria a facce parallele. Però siccome tale emiedria è stata solo una volta osservata, non avendo potuto istituire osservazioni più precise per la mancanza di materiale conveniente mi limito ad accennare tal fatto, riserbandomi di costatarlo qualora possa ottenere dei cristalli perfetti.

Questi cristalli sono difficilmente solubili a freddo nell'acqua e nell'alcool ma facilmente a caldo. Ricristallizzati parecchie volte dall'alcool metilico bollente diedero all'analisi i seguenti numeri.

I. gr. 0,3303 di sostanza diedero gr. 0,6379 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1575 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. gr. 0,3081 di sostanza diedero gr. 0,5939 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1434 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

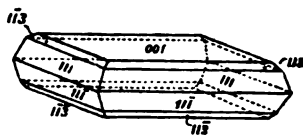
III. gr. 0,4179 di sostanza diedero gr. 0,2064 di AgI.

In 100 parti.

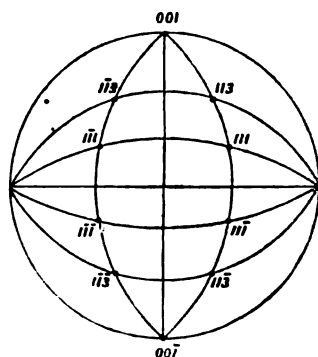
	trovato			calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{I}$
	I	II	III	
C =	52,67	52,57	—	52,39
H =	5,29	5,17	—	4,98
I =	—	—	26,68	26,40

(1) Numero degli angoli misurati.

(Fig. 1).



(Fig. 2).



Sospendendo questi cristalli in molt' acqua ed aggiungendovi idrato d'argento si ottiene l'ammonio corrispondente; il quale dalle soluzioni acquose concentrate si depone in croste cristalline. Ha reazione fortemente basica e scaccia l'ammoniaca dal cloruro d'ammonio. Si scioglie nell'acqua e nell'alcool già a freddo ed è insolubile nell'etere. Trattando una soluzione acquosa con acido cloridrico ne precipita il cloruro in forma d'una polvere cristallina; la quale sciolta nell'alcool a caldo e trattata con cloruro di platino forma il cloroplatinato in bellissime pagliette lucenti, solubili nell'alcol bollente.

La base ammonio cristallizzata parecchie volte dall'acqua e dissecata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri :

gr. 0,3246 di sostanza diedero gr. 0,7668 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2036 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 parti :

trovato	calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{CH}_3\text{HO} + \text{H}_2\text{O}$
C = 64,42	64,78
H = 6,96	6,94

Non è stato possibile d' eseguire una diretta determinazione d'acqua di cristallizzazione scomponendosi la sostanza già lentamente a  $100^\circ$ .

Questa base riscaldata in un tubicino verso  $150^\circ$  abbandona alcool metilico; che fu identificato per la sua trasformazione in iodofornio.

Da tutto questo risulta che l'idroberberina è una base terziaria come lo è anche la berberina; della quale ho ottenuto il iodometilcomposto sciogliendolo nell'alcool metilico e riscaldando con ioduro di metile a bagno maria.

Esso si scioglie in alcool metilico bollente e si depone per raffreddamento in finissimi aghi aggruppati a stelle.

L'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,2491 di sostanza diedero gr. 0,4792 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0994 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

trovato	calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{CH}_3\text{I}$
C = 52,47	52,83
H = 4,43	4,19

Con idrato d'argento ho pure ottenuto l' ammonio corrispondente di colore giallo e con caratteri simili a quelli già descritti per il composto analogo dell'idroberberina.

Il suo cloroplatinato si precipita in polvere gialla trattando la soluzione alcoolica del cloruro con cloruro di platino.

Fleitmann (1) accenna nella sua memoria sulla berberina alla formazione del cloridrato d'una base contenente solfo.

L'autore trattò una soluzione acquosa dell'idroclorato di berberina con solfuro d'ammonio giallo; separò per filtrazione il precipitato rosso formatosi e lo sciolse in acqua calda. Aggiungendo a questa soluzione alcune gocce d'acido cloridrico ottenne dopo qualche tempo dei cristalli gialli; i quali dovrebbero essere secondo Fleitmann il cloridrato della nuova base. Operando nel modo descritto ho potuto convincermi che la soluzione della base rossa, trattata con acido cloridrico, svolge idrogeno solforato e che i cristalli gialli non contengono solfo e sottoposti all'analisi diedero numeri che corrispondono abbastanza bene a quelli richiesti dalla formola dell'idroclorato di berberina:

gr. 0,3637 di sostanza diedero gr. 0,7843 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1774 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

trovato	calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
C = 58,53	58,89
H = 5,42	5,39

Non ho potuto ottenere la base rossa in istato abbastanza puro per farne l'analisi; ma dal suo comportamento coll'acido cloridrico risulta come molto probabile la formola d'un polisolfuro di berberina.

#### *Azione del iodio sull'idroberberina*

Non essendo nota l'azione del iodio sull'idroberberina, l'ho studiata mescolando a freddo le soluzioni cloroformiche d'una parte d'idroberberina e di quattro di iodio.

La soluzione di iodio mano mano che si aggiunge si scolora e infine si ottiene un liquido giallo da cui si separa tosto un precipitato brunastro, che dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito presenta tutti i caratteri e la composizione del iodidrato di berberina.

L'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,3626 di sostanza dettero gr. 0,6889 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1387 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 parti:

trovato	calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{HI}$
C = 51,81	51,83
H = 4,25	3,88

(1) Fleitmann, *Annalen d. Chem.* 59, pag. 176.

La reazione è quantitativa, avendo ottenuto da quattro grammi d'idroberberina, circa cinque grammi di iodidrato di berberina.

Roma, Istituto chimico.

**Ricerche chimiche sopra alcune rocce del territorio  
di Terni;**

**di GIACOMO TROTTABELLI**

Il territorio di Terni si distende intorno alla città per un piccolo tratto in bella e vaga pianura: poi è cinto da colli e più lontano, verso tramontana, levante e mezzodi, da monti di stratificazione calcarea di varia inclinazione.

All'est della città, alla distanza di circa sei chilometri, vi è la famosa cascata delle Marmore. Il Velino, fiume violento, restando senza fondo e senza ripa, si precipita sopra la Nera da una altezza verticale di metri 237,50.

A pochi passi di distanza della cascata vi è una grotta che può riguardarsi quasi una meraviglia. Si entra in essa per una fenditura naturale: concrezioni di carbonato calcareo compongono la sua volta con elegante vaghezza: nella parete, formata da stalattiti, si osservano stalagmiti cangianti in mille modi bizzarri, e molte di esse sono diafane e pellucide. Le differenti figure di quelle concrezioni presentano alla immaginazione corpi di forme varie e fantastiche.

L'analisi quantitativa della concrezione ha dato :

Umidità (disseccata a 100°)	1,00000
Silice . . . . .	0,65882
Materia organica . . . . .	0,16361
Ferro . . . . .	0,07520
Allumina . . . . .	1,09978
Manganese . . . . .	0,09919
Calce . . . . .	52,58613
Magnesia . . . . .	0,65710
Potassa . . . . .	1,92550
Soda ed acido cloridrico;	tracce
Acido solforico . . . . .	0,79422
Acido fosforico . . . . .	0,06798
Anidride carbonica . . . . .	40,80841
Perdite . . . . .	0,06406

**Totale 100,00000**

Nei lati della via che porta alla cascata, vi sono monti di stratificazione calcarea. Il calcare cerotide, con vene più o meno potenti di spato calcareo, appartenente al periodo Liossico medio, per la massima parte costituisce i monti del nostro Appennino e la sua composizione centesimale è la seguente :

Umidità (seccata a 100°) . . . . .	0,11000
Sabbia silicea . . . . .	13,52940
Silice . . . . .	6,98460
Materia organica . . . . .	1,51300
Rame . . . . .	0,05390
Ferro . . . . .	0,06431
Allumina . . . . .	0,77229
Calce . . . . .	43,12614
Magnesia . . . . .	0,33072
Potassa . . . . .	0,02400
Acido solforico . . . . .	0,20193
Acido fosforico . . . . .	0,08315
Acido cloridrico, soda e manganese: tracce	
Anidride carbonica . . . . .	33,14156
Perdite . . . . .	0,06500

---

Totale 100,00000

Non contiene fluoruri. La silice solubile negli alcali ammonta a gr. 0,353 per cento, e cede all'acqua, quando vi si lasci in contatto per diversi giorni, una quantità di materie eguali a 0,23 per %.

La pirite e la calcopirite contenuta in piccola quantità nel calcare, non sono solubili interamente nell'acido cloridrico.

Al colle dell'Ovo, distante ottocento metri da Terni, verso Nord, abbonda un roccia di aggregazione calcare del periodo post-pliocene; ed una certa estensione vi prende un banco di lignite di formazione pliocenica, nera, a frattura lamellosa, ineguale del peso spe-

cifico di 1,264 e che brucia con fiamma chiara, spandendo odore bituminoso. Abbandonando la lignite a disseccazione spontanea, screpola, e fra alcuni strati si osserva disseminata in strati sottilissimi la pirite di ferro  $\text{FeS}_2$ .

L'analisi quantitativa della roccia di aggregazione ha dato :

Umidità (disseccata a 100°)	1,25000
Silice . . . . .	8,77500
Materia organica . . . . .	1,09201
Ferro . . . . .	0,23100
Allumina . . . . .	2,51600
Calce . . . . .	45,08993
Magnesia . . . . .	0,11261
Potassa . . . . .	0,09070
Acido fosforico . . . . .	0,12791
Cloro . . . . .	8,05378
Acido solforico . . . . .	0,21456
Anidride carbonica . . . . .	32,39889
Perdite . . . . .	0,04761

---

Totale 100,00000

La lignite si sottopose ad esame per conoscere :

1. Il potere calorifico.
2. La quantità dell'acqua.
3. La quantità centesimale delle ceneri e la loro composizione qualitativa e quantitativa.

L'effetto calorifico assoluto della lignite venne determinato col metodo del Berthier. Svolge bruciando 2556,08 calorie.

L'acqua, disseccando a 120°, ammonta al 44,0252 per cento ; la cenere al 9,8605, e conseguentemente , la materia combustibile al 46,1160 per cento.

La cenere, di color rossigno, che non fonde e non si rapprende in massa, in modo da avvolgere delle particelle carboniche , è solubile in parte nell'acqua, la quale pel carbonato di potassio nella

cenere contenuto, assume reazione alcalina. La composizione centesimale è la seguente :

Silice . . . . .	33,000
Ossido ferrico , . . . .	16,931
Allumina . . . . .	26,931
Calce . . . . .	4,904
Magnesia . . . . .	0,921
Potassa . . . . .	1,320
Cloro . . . . .	0,229
Acido solforico . . . . .	14,853
Anidride carbonica . . . .	0,739
Soda e perdite . . . . .	0,704

---

Totale 100,000

Si continuerà la studio delle rocce per ricercarvi spettroscopicamente gli elementi rari.

Terni—maggio 1883. Laboratorio dell'Istituto Tecnico.

---

**Intorno all'azione del joduro metilico sulla leucina  
ed altre sostanze analoghe:**

**nota del Prof. G. KÖRNER e del Dr. A. MENOZZI.**

---

Nella nostra nota letta nell'Istituto Lombardo il 29 luglio 1880 (1) ci riservammo di applicare la reazione che dall'acido aspartico ci condusse al fumarico, ad altre sostanze analoghe, fra cui la tirosina, la leucina, le alanine e l'acido glutammico, onde passare ai corrispondenti composti non saturi e privi di azoto.

Il trattamento della tirosina con joduro metilico fornì già il risultato previsto, inquantochè riuscimmo facilmente ad eliminare l'azoto sotto forma di trimetilammina e ad ottenere l'acido metilparacumarico, come fu già esposto nell'altra nota del 4 agosto 1881.

Ora avendo sottoposto all'identico trattamento parecchi di quegli acidi amidati, siamo giunti in possesso di alcuni fatti di natura generale, che crediamo dover nostro far conoscere, come quelli

(1) V. Gazz. Chim. t. XI, p. 258.



che gettano qualche luce sull'andamento della reazione e mettono sulla via di interpretare la medesima.

Nel primo nostro lavoro intorno all'eliminazione dell'azoto degli amido-acidi indicammo di ritenere come probabile che gli acidi non saturi provenissero dalla scissione di alcaloidi da prima formati; e dal trattamento della tirosina con joduro metilico in presenza di potassa, ottenemmo infatti come primo prodotto il joduro d'una base, avente i caratteri delle betaine, colla differenza però che conteneva potassio come componente integrante. Questo joduro, oltre ad avere quindi tre gruppi metilici all'azoto, è anche sale potassico, e la sua composizione può essere espressa dalla formola:  $C_{13}H_{19}NO_3KI$ . Al fatto singolare, di essere questo prodotto un sale potassico, non potemmo allora allegare un'importanza speciale, perchè esso era del tutto isolato, e noi non possedevamo un sufficiente numero di osservazioni che ci autorizzassero a ritenerlo di natura generale od invece puramente eccezionale.

Ma ora, dopo avere sottoposto all'esperimento non pochi altri acidi amidati, siamo in grado di potere asserire che questo fatto è di carattere piuttosto generale, e che come primi prodotti dell'azione del joduro metilico sugli acidi amidati disciolti in potassa si formano normalmente i joduri degli acidi trimetilati che sono nello stesso tempo sali potassici, i quali composti però in alcuni casi, di cui in appresso, si scindono nella reazione stessa, dando trimetilamina (che a sua volta si trasforma in joduro di tetrametilammonio) e il sale potassico dell'acido più povero d'idrogeno.

Un tale risultato lo abbiamo ottenuto con tutti gli acidi amidati da noi studiati finora in questo senso.

Ed infatti trattando la leucina (preparata dalla caseina), sciolta in potassa, con joduro metilico, abbiamo ottenuto come primo prodotto il joduro della leucina trimetilata, sotto forma di sale potassico, al qual composto, secondo le nostre analisi ed in base ai prodotti di trasformazione, spetta la formola:  $C_9H_{19}NO_2KI$ . Un prodotto analogo, pure sotto forma di sale potassico, ci ha dato la leucina sintetica preparata dall'aldeide isovalerianica (1).

E parimenti la glicocola dà il joduro del sale potassico della trimetilglicocola, composto che cristallizza dall'alcool sotto forma di grandi prismi splendenti ben sviluppati, e dall'acqua, ove è solu-

(1) Essendo i derivati ottenuti colla leucina sintetica, diversi da quelli della leucina naturale, ne viene essere erronea l'opinione di molti, che le due indicate sostanze sieno identiche.

bilissimo, in cristalli di dimensioni straordinarie. Cristallizzato dall'alcool contiene 2 molecole di acqua di cristallizzazione; riscaldato al tubetto si liquefa a  $138^{\circ}$ - $139^{\circ}$ , sciogliendosi nell'acqua di cristallizzazione, perduta la quale ridiventa solido per fondere con iscomposizione a  $226^{\circ}$ . Esso possiede la formola:  $C_5H_{11}NO_2KI + 2H_2O$ .

Anche la  $\alpha$ -alanina fornisce allo stato di sale potassico il joduro dell'alanina trimetilata.

Per la  $\beta$ -alanina all'incontro, il sale potassico del joduro dell'alcaloide dapprima evidentemente formatosi si scinde per la massima parte nella reazione stessa in trimetilammina (che col joduro metilico si trasforma nel joduro di tetrametilammonio) dando perciò senz'altro il sale potassico dell'acido privo di azoto; rimanendo inalterata soltanto una piccola parte di prodotto.

Sotto questo rapporto la  $\beta$ -alanina si comporta quindi come l'acido aspartico e l'asparagina, i quali a fianco di joduro di tetrametilammonio danno rispettivamente il sale potassico dell'acido fumarico ed il sale potassico dell'acido  $C_4H_5NO_3$  (ottenuto come è noto per la prima volta dal Griess), acido che secondo ogni probabilità non è altro che acido fumarammico, perchè riscaldato con soluzione di potassa svolge ammoniacca e dà acido fumarico, coll'acido nitroso fornisce quantitativamente acido fumarico, mentre l'amalgama di sodio lo trasforma in acido succinico.

I fatti esposti paiono trovarsi in aperta contraddizione coi risultati ottenuti dal Griess, il quale, come è noto, precisamente per l'azione del joduro metilico sugli acidi ammidati disciolti in potassa prepara i joduri delle betaine mentre noi con quel procedimento abbiamo ottenuto i *sali potassici* dei medesimi joduri. Non ci parve difficile di conciliare questi diversi risultati, inquantochè il Griess non ha separato i prodotti immediati della reazione con opportuni solventi, ma è senz'altro ricorso ad agenti chimici che, secondo il nostro modo di vedere, dovettero necessariamente trasformare quei primi prodotti, togliendone il potassio.

Ed infatti avendo sottoposto i nostri sali potassici puri allo stesso trattamento impiegato dal Griess per la separazione dei joduri delle basi, cioè con una soluzione di jodio in acido jodidrico, siano giunti ad eliminare il potassio, ottenendo i perjoduri delle betaine, e da essi, mediante l'acido solfidrico, gli stessi joduri ottenuti dal Griess, confermando così sperimentalmente le nostre previsioni.

I surriferiti prodotti immediati della reazione, cioè i joduri delle betaine allo stato di sali potassici, non possono considerarsi in al-

cun modo come composti molecolari delle betaine con joduro potassico, poichè essi sono assai stabili, inalterabili con ripetute cristallizzazioni, e possono cambiare il jodio con cloro, conservando il potassio, il quale oltrecchè col processo indicato, può eliminarsi da questi cloruri trasformandoli nei cloroaurati corrispondenti.

### I.—LEUCINA NATURALE (DALLA CASEINA)

Conformemente al nostro programma di studi, abbiamo applicato alla leucina la nostra reazione, e ciò non solo allo scopo di generalizzare la reazione stessa e giungere alla conoscenza di sostanze novelle, quanto nell'intento di stabilire la costituzione della leucina medesima.

La leucina fu ottenuta dalla caseina col metodo di Hlasivetz e Habermann leggermente modificato; essa era perfettamente priva di tirosina, fondeva a  $170^{\circ}$  con sublimazione. Era completamente priva di ceneri.

Si sottopose al trattamento con joduro metilico, in presenza di potassa, impiegando in tutto 3 mol. di KOH e 3 di  $\text{CH}_3\text{I}$ , per ogni molecola di leucina. La reazione si manifesta con produzione di calore, ed infine ottiensi un liquido neutro e leggermente colorato. Questo liquido fu tirato a completa secchezza, e il residuo estratto con alcool assoluto.

L'alcool esporta il joduro della base formatasi, allo stato di sale potassico assieme a piccole quantità di joduro potassico. Due o tre cristallizzazioni dall'alcool assoluto bastano per ottenere il prodotto puro, privo di joduro potassico. Esso è molto solubile nell'alcool bollente, discretamente poco nell'alcool freddo, solubilissimo nell'acqua, ed eminentemente igroscopico. Cristallizza dall'alcool in finissimi aghi bianchi riuniti a fiocchi. Presenta le reazioni generali alcaloidiche, come le ordinarie betaine, da cui si distingue solo perchè contiene potassio. È anidro, riscaldato al tubetto si altera sopra  $250^{\circ}$ , svolgendo trimetilammina. Secondo le analisi, ed in base ai prodotti di trasformazione, possiede la formola:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{KI}$ , ossia



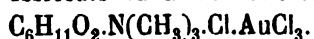
Esso è quindi il *sale potassico del joduro della trimetilleucina*.

Da questo prodotto siamo passati al *joduro della vera betaina della leucina*, ossia al prodotto privo di potassio, mediante trattamento con jodio sciolto nell'acido jodidrico. Quando il prodotto della metilazione della leucina, in soluzione acquosa mediocrementemente diluita,

si tratta con una soluzione di jodio in acido jodidrico, precipita un olio pesante, che dopo qualche tempo si rapprende in cristalli ben sviluppati, di splendore verde metallico, costituiti dal perioduro della leucina. Raccolto e lavato questo perioduro, sospeso nell'acqua e scomposto con acido solfidrico, dà un liquido scolorato, che filtrato dal solfo, evaporato a secchezza, e ripreso con alcool, fornisce il joduro della betaina della leucina, in prismi riuniti a stelle, solubili in alcool bollente, poco in alcool freddo, solubilissimi nell'acqua. Il prodotto così ottenuto dà le reazioni generali alcaloidiche, sulla lamina si fonde e scompone svolgendo trimetilammina; al tubetto fonde a  $191^{\circ}$  con iscomposizione. Esso ha la formola:  $C_9H_{20}NO_2I$ .

Da questo joduro abbiamo preparato il *cloruro*, per doppia scomposizione con cloruro d'argento, che pure cristallizza, e da esso abbiamo ottenuto i sali di oro e di platino.

Il *cloruro della betaina della leucina*, si ottiene trattando il cloruro della betaina stessa con cloruro d'oro. È cristallizzabile, di color giallo intenso, pochissimo solubile nell'acqua fredda, fonde a  $163^{\circ}$ . essiccato su acido solforico, è anidro ed ha la formola:



Il *cloroplatinato*, ottenuto con cloruro platinico e cloruro della betaina, è un sale ben cristallizzabile, di color giallo aranciato, facilmente solubile nell'acqua calda, poco nella fredda. Contiene una mol. di acqua di cristallizzazione, che perde a  $100^{\circ}$  e secondo le analisi fatte ha la formola  $[C_6H_{11}O_2.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$ .

Conosciuto così l'andamento della reazione e la natura di queste sostanze, siamo passati alla scomposizione del prodotto della metilazione della leucina, onde riescire all'eliminazione dell'azoto.

Il joduro e sale potassico della betaina della leucina è una sostanza molto stabile. Fatto bollire con potassa non si altera, e solo svolge trimetilammina a grande concentrazione, quando cioè avviene profonda alterazione della sostanza.

Perciò abbiamo preferito di eliminare dapprima il jodio con ossido idrato d'argento, e indi decomporre l'idrato risultante.

Trattando il prodotto in questione con piccolo eccesso di ossido idrato d'argento e separando il joduro d'argento, si ottiene un liquido a reazione fortemente alcalina, che sponde un debole odore di trimetilammina.

Distillando entro pallone la massima parte dell'acqua a fuoco nudo, e indi scaldando a bagno d'olio, verso i  $120-130^{\circ}$  si verifica un copioso svolgimento di trimetilammina, che abbiamo potuto caratterizzare con certezza raccogliendola in acido cloridrico e facendone il sale di platino.

Cessato lo svolgimento di trimetilammina, si riprese il contenuto con acqua e si acidulò con acido solforico. Ben tosto si separa alla superficie un olio con odore pungente caratteristico. Distillando con vapore, le prime porzioni di distillato contengono sospese gocce oleose, possiedono l'accennato odore, hanno reazione fortemente acida, e scompongono i carbonati con effervescenza. Saturando il distillato con carbonato sodico, concentrando a piccolo volume, e aggiungendo acido solforico, si raccoglie alla superficie un olio, con odore pungente, il quale separato e lavato con soluzione di solfato sodico, fu distillato a pressione diminuita.

Esso distilla alle seguenti condizioni:

Pressione m.m. 26.—Temperatura del vapore 124-127°.—Temperatura del bagno d'olio 170.

Ridistillato ed analizzato, dimostra avere la composizione  $C_6H_{10}O_2$ . Epperò in seguito all'eliminazione dell'azoto, ne è risultato un acido volatile non saturo a 6 atomi di carbonio.

L'acido così ottenuto presenta molti punti di contatto coll'idrosorbinico, quantunque non possa col medesimo identificarsi, ed è affatto diverso dal piroterebinico.

I sali di *calcio* di *bario* e di *zinco* sono molto solubili nell'acqua, e difficilmente cristallizzabili. Quello di calcio è più solubile a freddo che a caldo.

Il sale d'*argento*, ottenuto coll'aggiungere nitrato d'argento al sale sodico dell'acido, è un precipitato bianco amorfo, solubile in acqua bollente, sensibilissimo alla luce. È anidro.

Il sale più caratteristico di questo acido è quello di *cadmio*, che può ottenersi facendo bollire l'acido con carbonato di cadmio. Cristallizza per raffreddamento in magnifici prismi schiacciati e lunghi, uniti a stelle.

Abbiamo potuto riconoscere che questo acido si unisce all'acido bromidrico saturato a 0°; e ci riserviamo di sperimentare la fusione con potassa, onde stabilire il posto della doppia legatura, come pure di passare, mediante i prodotti di addizione con acido bromidrico e con bromo, da una parte all'acido saturo a 6 atomi di carbonio che secondo le osservazioni che possediamo finora dovrebbe essere il capronico normale, e per l'altra, trattando il prodotto bi-bromurato con potassa, giungere ad un acido  $C_6H_8O_2$ , isomero od identico all'acido sorbinico.

L'acido or ora descritto non è, dopo la trimetilammina, il solo prodotto della scomposizione della leucina trimetilata. Il liquido da cui fu separato l'acido surriferito mediante distillazione con vapore, cede all'etere piccole quantità di un acido non volatile, che in se-

guito all'evaporazione dell'etere rimane come denso sciroppo. Si riconosce tosto trattarsi d'un ossiacido, per essere non volatile, e pei caratteri del sale di zinco, pochissimo solubile e ben cristallizzabile. Dell'analisi del sale di zinco si deduce infatti che l'acido ha la formula:  $C_6H_{12}O_3$ .

A priori, tutto induce a ritenere che debba essere acido leucinicico. Ma avendo studiato il sale di zinco, trovammo che esso contiene 2 mol. di acqua di cristallizzazione, mentre pel sale di zinco dell'acido leucinicico è indicato che contiene 1 mol.  $H_2O$  di cristallizzazione. Per risolvere la quistione abbiamo preparato acido leucinicico, mediante la stessa leucina impiegata nella reazione, trattandola con acido nitroso. Ne abbiamo preparato il sale di zinco e lo abbiamo purificato per cristallizzazione dell'acqua bollente.

Questo sale presenta tutti i caratteri di quello dell'ossiacido ottenuto mediante scomposizione della base della leucina, tanto per aspetto che per solubilità, e la determinazione dell'acqua di cristallizzazione ha dimostrato che pur esso contiene 2 mol. di acqua di cristallizzazione. Cristallizzando il sale stesso dall'alcool assoluto, allora contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione. I dati degli autori si riferiscono dunque al sale cristallizzato dall'alcool, mentre dall'acqua il sale di zinco dell'acido leucinicico contiene 2 mol. di acqua di cristallizzazione.

Ora per confermare l'identità del nostro ossiacido col leucinicico siamo passati dal sale di zinco all'acido libero, mediante l'acido solfrido, e il liquido risultante lo abbiamo concentrato a dolce calore fino a consistenza sciropposa. Abbandonando questo sciroppo sotto un essiccatore, si rapprese in una massa cristallina, che fu spremuta e ricristallizzata. Essiccato questo prodotto sull'acido solforico, ed esperimentato al tubetto, fuse a  $72^\circ$ . (L'acido leucinicico fonde a  $73^\circ$ ).

L'ossiacido adunque, ottenuto dalla scomposizione della base, assieme all'acido volatile, è acido leucinicico.

La genesi di questo acido è pur facile a comprendersi.

Quando si tratta il prodotto della metilazione della leucina:



con ossido idrato d'argento, si ottiene l'idrato:

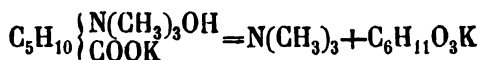


che si scompone principalmente così :



dando quindi il sale potassico dell'acido non saturo.

Però una piccola parte si scompone a norma dell'equazione :



dando il sale potassico dell'ossiacido.

## II.—LEUCINA SINTETICA (DALL'ALDEIDE ISOVALERIANICA).

A tutti questi trattamenti, che ci hanno coadotto all'eliminazione dell'azoto della leucina naturale, abbiamo sottoposto anche la leucina sintetica, preparata dall'aldeide isovalerianica. Non vogliamo a quest'occasione diffonderci nella descrizione dei prodotti ottenuti, ma non possiamo omettere di accennare ai principali risultati.

Con joduro metilico in presenza di potassa abbiamo ottenuto dalla leucina sintetica il joduro della betaina corrispondente, sotto forma di sale potassico; da questo siamo passati al joduro della betaina priva di potassio, da cui al cloruro ed al cloroaurato e cloroplatinato. Tutti questi prodotti sono rassomigliantissimi a quelli corrispondenti della leucina naturale, ma non identici.

E dalla scomposizione della base della leucina sintetica, abbiamo pure ottenuto due acidi, uno volatile non saturo  $C_6H_{10}O_2$ , ed un ossiacido  $C_6H_{12}O_3$ , sui quali torneremo ad altra occasione. Ma è interessante notare fin d'ora, che l'acido volatile, il quale ha necessariamente la costituzione :



essendo quella della leucina sintetica:



non è acido piroterebinico, perchè dà un sale di calcio ben cristallizzabile, ma più solubile a freddo che a caldo, al contrario di quello dell'acido piroterebinico. Ciò che dimostra essere esatta l'opinione, ultimamente espressa dal Fittig, che l'acido piroterebinico abbia una struttura diversa da quella espressa dalla prima formola, come già prima era stato ammesso in base ai lavori del Williams.

Ci riserviamo di applicare questa stessa reazione anche alle leu-

cina sintetica preparata dall'aldeide valerianica normale, onde passare ai corrispondenti derivati, collo studio dei quali in confronto con quelli della leucina naturale e della leucina ottenuta dall'aldeide isovalerianica, giungeremo a stabilire definitivamente la costituzione della leucina naturale. Così pure vogliamo indagare se le leucine provenienti dalla scomposizione delle diverse materie albuminoidi abbiano tutte l' identica costituzione o siano invece soltanto isomere.

D'altra parte intendiamo estendere il campo di ricerche coll'aggiungere al nostro programma lo studio della scissione della betaina proveniente dalla glicocola, tanto pel prodotto contenente patassio, quanto per quello privo; il comportamento colla stessa reazione dell'acido fenil-ammido-acetico; della serina e possibilmente della cistina, come pure dell'acido ammido-malonico.

---

#### **Sintesi dello scatol;**

**di M. FILETI.**

---

Nel 1880 in una nota preliminare sul cumofenol dissi che nella preparazione della cumidina per distillazione dell'amidocuminato di bario con barite si formava una piccola quantità di una sostanza solida, fusibile a 88-89°, dotata di odore caratteristico e spiacevole; ne ebbi però quantità troppo piccola e potei farne soltanto una determinazione di azoto.

Più tardi ripresi lo studio di questa sostanza, che ottenni in istato più puro e fusibile a temperatura più elevata, constatai ch'essa si forma dall'acido nitrocuminico contenuto nell'amidoacido grezzo da me adoperato, e, stabilita la sua identità collo scatol, comunicai alla R. Accademia delle Scienze di Torino la sua formazione nella distillazione secca del nitrocuminato di bario.

Ecco ora i risultati della continuazione di queste ricerche.

Se si distilla nitrocuminato di bario, preparato da acido nitrocuminico purissimo con eccesso di barite, e tanto più se si aggiunge una sostanza capace di togliere ossigeno, come polvere di zinco o limatura di ferro, si ottiene un liquido nero, di odore spiacevole, che contiene principalmente dello scatol e della cumidina insieme ad una sostanza resinosa.

In una prima esperienza trasformai gr. 400 di acido nitrocu-



minico in sale di bario, aggiunti 3 p. di idrato baritico secco e 4 di polvere di zinco; il rendimento in scatol è piccolo, poichè ebbi soltanto gr. 3 di picrato grezzo.

Migliori risultati ebbi adoperando come riducente il ferro: distillai difatti il sale baritico derivante da gr. 100 di acido nitrocuminico con 3 p. di idrato baritico secco e 3 p. di ferro in polvere; la distillazione fu fatta per porzioni di 50 gr. in storta di rame, scaldando moderatamente in principio, poichè la reazione è piuttosto energica e quindi buona parte dei vapori scappa facilmente senza condensarsi, cagionando delle perdite. Da gr. 100 di acido nitrocuminico ottenni gr. 10 di picrato grezzo.

Un rendimento ancora migliore si ha operando come segue. Gr. 40 di acido nitrocuminico si riducono in amidoacido sciogliendoli in eccesso di ammoniaca e sottoponendoli per lungo tempo all'azione dell'idrogeno solforato; si decompone il solfuro ammonico per mezzo del calore e si precipita con acido acetico; l'acido amido-cuminico così ottenuto si mescola con gr. 60 del nitroacido, si tratta il miscuglio con eccesso (gr. 100) di idrato baritico cristallizzato, per trasformare gli acidi in sali di bario, si dissecca a  $120^{\circ}$ , si mescola col doppio peso di idrato baritico secco e si distilla in storta metallica per porzioni di 50 grammi.

La reazione procede più regolarmente che nel caso precedente, ma anche qui si deve riscaldare con precauzione onde evitare delle perdite.

Il liquido distillato si tratta con acido cloridrico diluito e dalla soluzione acida si separa, per mezzo di idrato sodico, una base (gr. 20) che bolle verso  $220^{\circ}$  e che probabilmente è cumidina.

La parte insolubile nell'acido si distilla col vapor d'acqua, con che resta una resina nera e passa in notevole quantità dello scatol in laminette bianchissime che si formano già nel tubo del refrigerante; il distillato si tratta con acido cloridrico diluito, si precipita con acido picrico, si asciuga il picrato per esposizione all'aria o riscaldandolo verso  $80^{\circ}$ , si cristallizza dalla benzina e si distilla con ammoniaca. Lo scatol così ottenuto si fonde a  $88^{\circ}$ , ed in alcuni casi l'ho avuto direttamente fusibile a  $90^{\circ}$ ; si purifica per cristallizzazione dall'acqua o dall'acqua alcoolica, con che il punto di fusione si eleva sino a  $94^{\circ}$ .

Da gr. 100 di acido nitrocuminico ottenni sino a 14 gr. di picrato grezzo.

Gr. 0,2133 di sostanza diedero gr. 0,6437 di anidride carbonica e gr. 0,1395 di acqua.

Gr. 0,0715 di sostanza diedero gr. 0,0075 di azoto.

Cioè in 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_9H_9N$
C	82,30	82,44
H	7,26	6,89
N	10,48 (1)	10,67

Nella reazione oltre allo scatol si formano tracce d'indol mentre non ho riscontrato la più piccola quantità di metilchetol, ma la quantità d'indol è così piccola che soltanto dopo una serie di trattamenti potei ottenere la reazione rossa con acido nitrico. Invero filtrando il prodotto avuto nella distillazione con ammoniaca del picrato cristallizzato dalla benzina, la sostanza in fogliette bianchissime che resta sul filtro, che si fonde verso  $90^\circ$  e che è scatol quasi puro, dà colorazione rossa con legno di conifere, ma con acido nitroso non dà la reazione dell'indol; e così anche il liquido filtrato dà la reazione col legno, ma nello stato di diluizione nel quale si trova non dà reazione rossa con acido nitroso. Per constatare in esso la presenza dell'indol ho operato in questo modo: ho neutralizzato con acido cloridrico diluito la quasi totalità di ammoniaca che si trova nel liquido, ho agitato con etere, ho distillato il solvente ed ho sciolto in tanta acqua che è necessaria ad ottenere una soluzione satura a freddo la sostanza solida bianco giallastra che l'etere ha trasportato. Dal liquido acquoso neutro una soluzione satura a freddo di acido picrico precipita un picrato rosso, che distillato con ammoniaca fornisce dello scatol: le acque della distillazione danno la reazione colorata col legno di conifere, ma non quella dell'indol coll'acido nitroso. Aggiungendo però acido cloridrico diluito alle acque madri del picrato, precipita ancora dell'altro picrato dal quale per distillazione con ammoniaca si ottiene scatol, ed il liquido dà con acido cloridrico e nitrito potassico manifesta reazione dell'indol.

Lo scatol che io ho avuto per le mani mi ha sempre dato la colorazione rossa col legno di conifere umettato con acido cloridrico (2); Baeyer (3) assicura che lo scatol non presenta questa rea-

(1) Questa determinazione di azoto fu fatta nel 1880 sopra un campione allora preparato.

(2) Per fare questa reazione io mi servo abitualmente di *larice rosso nostrale*; l'abete o altra conifera corrisponderebbe egualmente allo scopo. Tengo per qualche momento il pezzettino di legno in acido cloridrico concentrato e poi lo introduco nel liquido (neutro o acido) che voglio saggiare: la reazione si suol manifestare tosto, e ancora più prontamente se si immerge nuovamente il legno nell'acido cloridrico.

(3) Berliner Berichte XIII, 2340.

zione, mentre io malgrado tutte le purificazioni alle quali l'abbia assoggettato, ho ottenuto sempre la cennata colorazione.

Nencki (1) dice che la separazione dello scatol dall'indol si può fare per cristallizzazione dall'acqua profittando della minore solubilità del primo; Brieger (2) la effettua sciogliendo la sostanza nell'alcool e precipitando con acqua; Baeyer (l. c.) distillando il miscuglio dei picrati con soluzione di soda discretamente concentrata decompone l'indol ed ottiene soltanto lo scatol. Io presi un campione di scatol una volta cristallizzato, fusibile a  $91^{\circ}$ , che non dava la reazione d'indol con acido nitroso ma colorava in rosso il legno di conifere umettato con acido cloridrico; sciolto nell'alcool e riprecipitato con acqua si fonde a  $92^{\circ},5$  e dà la reazione col legno; ripetendo la stessa operazione si fonde a  $93^{\circ},5$  e dà sempre la reazione di sopra; distillato in seguito con una soluzione concentrata di idrato sodico (1 p. di soda e 2 di acqua) conserva la reazione; cristallizza poscia dall'acqua alcoolica si fonde a  $94^{\circ}$ , e dà tuttavia la colorazione rossa. Cristallizzato finalmente ancora una volta dall'acqua mantiene costante il suo punto di fusione a  $94^{\circ}$  ma non ha perduto la proprietà di colorare in rosso il legno di conifere, umettato con acido cloridrico.

Un'altra esperienza ho ancora fatto per indagare se questa proprietà del mio scatol è dovuta a tracce d'indol, ho cioè ricercato questo corpo nelle acque madri che mi servirono a cristallizzare tutto lo scatol da me ottenuto dalla distillazione con ammoniacca del picrato purificato dalla benzina; ho detto difatti precedentemente che in questa porzione di scatol si ha la colorazione del legno, ma non la reazione rossa con acido nitroso, mentre che nelle acque insieme ad esso distillate, col processo della precipitazione frazionata con acido picrico potei arrivare a scoprire con certezza tracce d'indol. Ora dunque applicai questo metodo di precipitazione frazionata alle acque madri della cristallizzazione dello scatol. Esse, che hanno reazione neutra, furono trattate con eccesso di acido picrico ed il precipitato raccolto e lavato; le acque madri del picrato addizionate di acido cloridrico diluito ed il picrato separatosi raccolto anch'esso e lavato: distillando con ammoniacca queste ultime acque madri e le due porzioni di picrato, si ottennero in tutti e tre i casi distillati contenenti scatol, che coloravano in rosso il legno di conifere, ma in nessun caso si ebbe la reazione rossa con acido cloridrico e ni-

(1) Journ. pr. Chem. 17, 101.

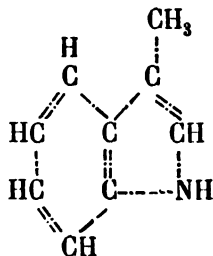
(2) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 414.

trito potassico. È a credere pertanto che se quantità anche piccole d'indol fossero state nello scatol sottoposto alla cristallizzazione, esso si sarebbe accumulato nella seconda porzione di picrato, in quella cioè precipitata dall'acido cloridrico, o almeno nelle ultime acque madri, tanto da rendersi palese per mezzo dell'acido nitroso.

Io riesaminerò questa questione; per ora, in conseguenza delle esperienze descritte, inclino a credere che lo scatol abbia per se stesso la proprietà di colorare in rosso il legno di conifere umettato con acido cloridrico (1).

Lo scatol da me ottenuto non è affatto privo di odore, quando è grezzo ha odore fecale, ma il carattere fecale di questo odore si perde per la purificazione e viene sostituito da un odore caratteristico non molto intenso, che rammenta la naftilamina. Quando è invece trasportato dai vapori d'acqua odora solamente pungente tanto da irritare in modo insopportabile la mucosa del naso.

Da questo modo di formazione dello scatol si può dedurre una formola di costituzione molto probabile per questa sostanza; difatti siccome l'acido cuminico contiene certamente l'isopropile e l'acido nitrocuminico ha il nitrogruppo al posto orto relativamente all'isopropile stesso, così la formola che meglio corrisponde al modo di formazione dello scatol è la seguente:



Io credo invero molto più probabile che lo scatol contenga il gruppo imidico come l'indol ed il metilchetol che l'azoto terziario come la chinolina; ciò del resto mi propongo di dimostrare per mezzo del derivato acetilico, come mi propongo inoltre di mettere in evidenza la presenza del metile, cosa alla quale si deve forse arrivare per mezzo dei prodotti di ossidazione.

(1) Debbo alla cortesia del prof. Giacosa un campione di scatol preparato dal cervello nel laboratorio del prof. Nencki; si comporta precisamente come il mio verso il legno delle conifere.

In conformità dunque a questo modo di vedere lo scatol va considerato come metilindol, nello stesso modo che come metilindol deve riguardarsi, in seguito alla nuova formola di Jackson, il metilchetol di Baeyer e Jackson.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università, 12 giugno.

---

**Intorno agli alcaloidi della corteccia di Angustura;**

**Nota preliminare del prof. KOERNER e C. BÖHRINGER.**

---

Nell'intendimento di studiare le cosiddette false cortecce di Chine, avendo fatta ricerca della corteccia detta di Payta, oggi riconosciuta come proveniente da un'Aspidosperma, siamo giunti in possesso di una corteccia della Columbia, indicata come febrifuga, la quale anche a primo aspetto sembrava del tutto differente da quelle delle Chine. Essendo a noi in allora ignota la natura di tale corteccia, ci siamo rivolti ai professori Flückiger di Strasburgo e Harz di Monaco onde sapere da quel vegetale provenga. Ambedue questi scienziati riconobbero la corteccia per quella della vera Angustura (Angustura Cuspare, Cusparia febrifuga, Galipea Cuspare, Bonplandia trifoliata). È noto, che questa corteccia venne portata in Europa dai Gesuiti fin 1785, come potente febrifugo, e secondo le notizie che si hanno, il Mutis la adoperavano come tale fin da 1759; d'altra parte dai lavori fatti in allora e sino alla fine del secolo, risulta che l'azione febrifuga di tale corteccia nelle febbri terzane supera anche quella delle migliori cortecce di Chine. Se non che, in seguito a parecchi casi di avvelenamento verificatisi dal 1804 al 1815 fu vietato da vari governi l'uso di questa corteccia come medicamento, essendosi constatato che la corteccia in allora in commercio, era spesso volte mescolata con altra simile, ma dotata di proprietà tossiche, e proveniente, come si sa in oggi, da una Stricnacea. Ciò ebbe per conseguenza, che tale corteccia fu posta in dimenticanza, nè più la si usò come farmaco.

La conoscenza di questi fatti c'indusse a intraprendere lo studio di questa corteccia, e siccome i primi risultati che abbiamo ottenuti, benchè incompleti, ci sembrano abbastanza interessanti, crediamo di doverli brevemente comunicare fin da questo momento.

La corteccia in quistione contiene delle sostanze aromatiche e parecchi alcaloidi che variano in quantità, a seconda dell'origine della corteccia stessa, quantità che sta tra l'otto ed il diciotto per mille. Gli alcaloidi vi si trovano per la maggior parte allo stato libero e possono perciò estrarsi direttamente mediante trattamento con etere. Dalla soluzione etereo, dopo averla lavata con potassa diluita, aggiungendo acido ossalico od acido solforico diluito, si separano l'ossalato acido o il solfato neutro di uno degli alcaloidi sotto forma di precipitato giallo cristallino. Questi precipitati sono abbastanza solubili nell'alcool bollente, e da queste soluzioni si ottengono dei cristalli costituiti da fini aghi di un magnifico color giallo verde molto stabile, che non diminuisce nè in seguito a ripetute cristallizzazioni, nè mediante trattamento con nero animale.

Dai sali accennati se ne possono ottenere diversi altri (cloridrato, iodidrato, nitrato, ecc.), mediante doppia scomposizione, tutti presentanti lo stesso carattere di un intenso color giallo permanente.

Se da questi sali si mette il libertà l'alcaloide, e lo si cristallizza parecchie volte dalla ligroina, e se indi si ripreparano i sali, non si ottengono più i composti colorati in giallo, ma sibbene delle sostanze incolori. Non ostante molti tentativi fatti onde conoscere la causa di questo fenomeno, non siamo ancor in grado di stabilire se esso sia dovuto ad una sostanza colorante gialla presente nei sali primitivi, o se dipenda dalla trasformazione in sostanze isomere, o se infine avvenga una alterazione più profonda. L'alcaloide separata da questi sali cristallizza assai bene dalla ligroina sotto forma di lunghi aghi riuniti a guisa di mammelloni, mediocrementemente solubili nell'etere, e più facilmente nell'alcool. Questa base (separata dai sali incolori), alla quale diamo il nome di *Cusparina*, fonde a  $92^{\circ}$ . A temperatura più elevata si scompone sfolgendo un forte odore aromatico. Le analisi eseguite sulla sostanza essiccata nel vuoto hanno dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,3302 di sostanza diedero gr.0,8984 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1661 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. gr. 0,2861 di sostanza diedero gr. 0,7802 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1436 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. gr. 0,2838 di sostanza diedero gr.0,7720 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1460 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

IV. gr.0,3007 di sostanza diedero gr.0,8165 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1506 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

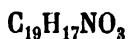
V. gr. 0,3055 di sostanza diedero c.c. 12,3 di azoto alla temperatura di  $14^{\circ}$  c. e sotto la pressione di 741 mm.

VI. gr. 0,2894 di sostanza, diedero c.c. 11,6 di azoto alla temperatura di 13°,5 c. e sotto la pressione di 746 mm.

Il che dà per 100:

	I	II	III	IV	V	V
Carbonio	74,20	74,36	74,25	74,05	—	—
Idrogeno	5,58	5,57	5,56	5,56	—	—
Azoto	—	—	—	—	4,61	4,68

Questi risultati conducono alla formola :



che richiede per 100:

Carbonio	74,26
Idrogeno	5,54
Azoto	4,56
Ossigeno	15,64

Ciò che è confermato anche dall'analisi dei sali.

Il solfato, il cloridrato e l'ossalato sono poco solubili nell'acqua fredda, l'acetato è molto più solubile e si compone dietro aggiunta di acqua, Il tartrato è pure facilmente solubile. Il cloroplatinato è un precipitato cristallino, di color giallo aranciato. Diede 17,89 invece di 17,90 per % di platino. Quest'alcaloide può scindersi sotto l'azione della potassa, dando a fianco di un composto avente i caratteri generali di un acido aromatico, ben cristallizzabile e poco solubile, un nuovo alcaloide, il quale dall'alcool bollente, ove è pochissimo solubile, cristallizza in piccoli aghi schiacciati bianchissimi, e dotati di un straordinario splendore. Si scompone senza fondersi verso 250°. Un tentativo atto per scindere in modo analogo la Cusparina a mezzo dall'acido cloridrico, non diede il risultato aspettato, in quanto che già a 100 si verifica separazione di carbone.

Nelle acque-madri dell'ossalato o del solfato separatisi dapprima, resta il sale più solubile di un altro degli alcaloidi della corteccia, al quale venne dato il nome di Galipeina. Questa base separata dai suoi sali cristallizza dalla ligroina in aghi bianchi schiacciati, fusibili a 115,5. Dall'etere e dall'alcool si ottengono dei prismi ben sviluppati e trasparenti. Tutti i sali di questo alcaloide sono più solubili di quelli della Cusparina. Molti possiedono un magnifico colore giallo verde, simile a quello dei sali d'uranio, tutti però richiedono per la loro preparazione opportune cautele.

L'alcaloide, ricristallizzato dall'etere ed essiccato nel vuoto, ha dato all'analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,2717 di sostanza diedero gr. 0,7385 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1619 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. gr. 0,2884 di sostanza diedero gr. 0,7840 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1719 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. gr. 0,3123 di sostanza, diedero c.c. 12,0 di azoto alla temperatura di  $13^\circ$  c. e sotto la pressione di 748 mm.

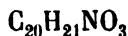
IV. gr. 0,3119 di sostanza, diedero c.c. 12,0 di azoto alla temperatura di  $13^\circ$  c. e sotto la pressione di 749 mm.

V. gr. 0,3094 di sostanza, diedero cc. 11,9 di azoto alla temperatura di  $14^\circ$  c. e sotto la pressione di 753 mm.

il che corrisponde :

	Per cento				
	I	II	III	IV	V
Carbonio	72,12	74,14	—	—	—
Idrogeno	6,62	6,58	—	—	—
Azoto	—	—	4,54	4,47	4,48

Da questi numeri si deduce la formola :



che richiede per 100.

Carbonio	74,30
Idrogeno	6,50
Azoto	4,33
Ossigeno	14,87

formola che viene confermata anche dall'analisi dei rispettivi sali.

Tra questi è principalmente caratteristico il solfato neutro, il quale cristallizza dall'acqua in grandi prismi giallo verdi, contenenti 7 mol. di acqua di cristallizzazione, che perdono parzialmente già ad ordinaria temperatura.

Esso fonde verso  $50^\circ$  C, e già a  $100^\circ$  subisce una profonda scomposizione, trasformandosi nel solfato di un nuovo alcaloide ed in un prodotto pure azotato, ben cristallizzato e fondente a  $196^\circ$ .

Il cloridrato di Galipeina è meno solubile nell'acqua del solfato, e cristallizza in prismi a base triangolare.

Il cloroplatinato si presenta sotto forma di un precipitato microcristallino giallo cupo, il quale all'analisi diede il 18,42 % di platino, mentre la teoria ne richiederebbe 18,46 %.

I surriferiti alcaloidi non sono i soli che possono estrarsi dalla corteccia di Angustura, inquantochè abbiamo potuto riconoscere la presenza di un altro alcaloide cristallizzabile fusibile al disopra di  $180^\circ$ , e pochissimo solubile nell'etere. Cristallizza facilmente dall'al-



alcool in piccoli rghi e fornisce dei sali, le cui soluzioni possiedono una fluorescenza azzurra.

Il carattere principale di questi alcaloidi, come risulta da quanto procede, è quello, di trasformarsi, in varie condizioni, in nuovi alcaloidi ed in altri prodotti, fra i quali degli acidi organici. E anche facendo astrazione dall'interesse farmacologico di queste sostanze, che se dobbiamo credere alla storia, può essere non lieve, il comportamento chimico è talmente singolare, che lo studio loro si presenta del più alto interesse, e tale da poter gettare non poca luce sulla costituzione degli alcaloidi vegetali in generale.

#### **Sopra l'azione di alcune aldeidi aromatiche sulla chinina;**

**nota del Dr. G. MAZZARA.**

In una nota sull'azione del cloralio sulla chinina (1), pubblicata in questa Gazzetta t. XIII, p. 269 accennai che le aldeidi aromatiche, come il cloralio potevano fare dei prodotti di addizione colla sopradetta base.

Dalle ulteriori ricerche che ho già fatte e che formano l'oggetto di questa memoria, mi risulta che l'aldeide nitrobenzoica si combina colla chinina fornendo un prodotto relativamente stabile, mentre la paraldeide e le aldeidi benzoica ed anisica danno dei derivati che lasciano molto a dubitare sulla loro natura.

(1) A questo proposito debbo osservare che nel fasc. XII (anno VI) del Farmacista italiano, diretto dal prof. Nestore Prota Giurleo, il sig. G. Tarozzi descrisse un composto bianco cristallino, solubile nell'acqua da lui ottenuto per l'azione del solfato di chinino sopra l'idrato di cloralio e lo denominò; solfocloraliato di chinina.

Sciogliendo nell'acqua o nell'alcool bollente il solfato di chinino e l'idrato di cloralio, nella proporzione indicata dal sullodato autore, per la composizione del solfocloraliato di chinina (65 di solfato di chinina per 75 di idrato di cloralio), dopo il raffreddamento della soluzione si ottiene una sostanza bianca cristallina, di composizione variabile, la quale ricristallizzata successivamente perde dell'idrato di cloralio, trasformandosi in solfato di chinino quasi puro.

Questa esperienza mi fa credere che il sopradescritto solfocloraliato non sia un vero composto chimico, ma un miscuglio di solfato di chinina con idrato di clorale. Anche nel 1877 il sig. C. Pavesi di Mantova descrisse un composto da lui chiamato solfo-tartrocloraliato di chinina, il quale evidentemente risulta di un miscuglio di acido tartrico, solfato di chinina ed idrato di cloralio.

Se ad una soluzione cloroformica di chinina si aggiunge la quantità equimolecolare di aldeide nitrobenzoica e si fa bollire il tutto per un certo tempo, si ottiene coll'aggiunta di etere un precipitato giallo, di aspetto gelatinoso simile a quello dell'idrato di allumina, il quale asciugato dapprima fra carta ed indi nel vuoto si presenta sotto forma di una polvere gialla, la quale fonde a  $113^{\circ}$ - $118^{\circ}$ .

Questa sostanza trattata cogli acidi diluiti si decompone in aldeide nitrobenzoica ed in sali di chinina. Sciolta nel cloroformio e riprecipitata con etere perde parte della sua aldeide, e fonde a temperatura più elevata.

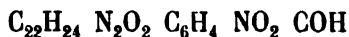
All'analisi ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,3595 di sostanza bruciati con ossido di rame in presenza di rame diedero gr. 0,2252 di acqua e gr. 0,9188 di anidride carbonica.

Vale a dire in rapporti centesimali:

Carbonio	69,77
Idrogeno	6,88

La teoria per la formola.



richiede per cento.

Carbonio	70,31
Idrogeno	6,10

La sostanza è solubilissima nell'alcool e nel cloroformio; da queste soluzioni collo svaporamento spontaneo si deposita amorfa.

Facendo agire la paraldeide e le aldeidi benzoica ed anisica sulla chinina sciolta nel cloroformio, coll'aggiunta di etere si ottengono dei precipitati che si decompongono ed analizzati danno dei risultati molto vicini alla composizione della chinina.

Ho cercato ancora di potere preparare questi composti di addizione escludendo l'intervento dell'etere. A tal'uopo i prodotti dell'azione dell'aldeide sulla soluzione cloroformica di chinina sono stati svaporati spontaneamente, e nel caso dell'aldeide nitrobenzoica si è ottenuto un residuo vischioso, giallastro, il quale all'aria imbrunisce e coi prodotti dell'altre aldeidi sono rimaste sostanze pastose, decomponibili facilmente all'aria.

Avendo infine Rhouscospoulos, ottenuto per l'azione del clorallio sulla chinolina un prodotto di addizione simile a quello da me ottenuto colla chinina, ho provato se l'aldeide nitrobenzoica si combinava colla chinolina ed ho ottenuto dei risultati negativi. Questo

comportamento come anche quello delle aldeidi benzoica ed anisica mi fanno vedere che il sopradescritto composto di aldeide nitrobenzoica con chinina per la sua poca stabilità, come anche per la sua difficile purificazione merita ancora di essere confermato.

Laboratorio chimico della R. Scuola veterinaria, Torino giugno 1883.

### **La meteorite di Alfianello;**

**studio chimico di PIETRO MAISEN.**

Dal sig. Dr. Ferruccio Rizzatti, a nome dell' Ill.mo sig. Comm. Prof. Bombici di Bologna, mi furono consegnati alcuni frammenti della meteorite caduta ad Alfianello (provincia di Brescia) il 16 febbraio 1883, allo scopo che ne eseguiessi l'analisi chimica. Di buon grado accettai l'incarico, non trascurando di fare del mio meglio onde avere risultati precisi.

I frammenti consegnatimi si presentano sotto forma di scaglie più o meno grosse, di color grigio biancastro, sparse di molti punti lucenti, di varia grossezza. I pezzetti sono molto fragili e si lasciano facilmente polverizzare in un mortaio di agata. I granelli metallici, essendo malleabili, non permetterebbero di polverizzare molto finamente la sostanza, per cui è necessario levarli col mezzo della calamita, e così si può ridurre in polvere impalpabile la parte non attratta dalla calamita. In tal modo polverizzata convenientemente questa ultima parte l'ho unita alla parte più grossolana attratta dalla calamita, ed ho fatta mescolanza esatta quanto più mi fu possibile. Ho seguito questo modo di rimescolamento, perchè non mi sembrò troppo conveniente prendere per i diversi saggi quantità proporzionali in peso delle due porzioni, avuto riguardo all'aspetto della meteorite stessa, in cui si vedono raggruppati quà e là granelli metallici più o meno grossi, di modo che si è certi che tutta la massa non ha certamente una composizione omogenea. Per le ragioni esposte ho creduto più conveniente abbandonarmi alla composizione offertami dal caso. Di questa polvere ho determinato il peso specifico, che trovai = 3,54 a 13°.

Una dose qualunque della stessa polvere impiegai per l'analisi qualitativa, dalla quale ottenni le reazioni che mi valsero a scoprire

la presenza dei seguenti corpi, cioè: *ferro, nichelio, cobalto, calce, magnesia, allumina, cromo, manganese, anidride silicica, solfo, fosforo, potassio, sodio e cromite.*

### *Analisi quantitativa.*

Come si usa per solito, trattai la polvere di meteorite con diversi solventi e la divisi nelle seguenti parti; 1. parte solubile nel bicloruro di rame, metalli nativi, 2. parte solubile nell'acido cloridrico diluito e bollente; 3. parte attaccabile dai carbonati alcalini o dall'acido fluoridrico; 4. parte non attaccabile dagli anzidetti solventi. Qui appresso verrò sommariamente esponendo i metodi impiegati ed i risultati ottenuti per ciascun trattamento in particolare.

#### *Determinazione quantitativa dei metalli nativi.*

Per questa determinazione presi una quantità di gr. 4,4044 di polvere di meteorite seccata a 100°, la trattai col bicloruro di rame, seguendo il processo e tutte le norme indicate da Berzelius colle modificazioni dei sig. Pearse e Creath.

Per tale trattamento ottenni una soluzione in cui trovai:

Ossido ferrico	gr. 0,3612	corrispondente a Fe	gr. 0,2528	p. %	gr. 5,7408
di nichelio	» 0,0620	»	Ni	» 0,0487	» gr. 1,1375
Cobalto metallico	» 0,0036	»			» gr. 0,0817

---

Totale per % di meteorite in metalli nativi gr. 6,9600

#### *Determinazione quantitativa dei componenti la parte solubile nell'acido cloridrico:*

La porzione rimasta dopo il trattamento precedente, la ripresi ripetute volte con acido cloridrico diluito e bollente, non trascurando di separare la silice dal silicato rimasto indecomposto, con soluzione concentrata di carbonato sodico, unita questa alla soluzione acida determinai coi metodi usati i varii componenti che qui sotto sono rappresentati.

Anidride silicica	gr. 0,6649	per i gr. 4,4044 e per %	gr. 15,0962
Pirofosfato magnesiaco	» 1,3708	corr. a MgO	gr. 0,4939 » 11,2156
Ossido ferrico	» 0,8695	» FeO	» 0,7825 » 17,7796
Solfuro di manganese	» 0,0070	» MnO	» 0,0065 » 0,1297

---

Totale per % di meteorite solubile in acido cloridrico gr. 44,2211

*Determinazione quantitativa dei componenti la parte  
non attaccabile dall'acido cloridrico*

La parte non attaccata dall'acido cloridrico la feci fondere coi carbonati di sodio e di potassio, dal trattamento della massa fusa coll'acido cloridrico ottenni la soluzione della maggior parte, meno la silice gelatinosa ed una piccola porzione di materia nera che verificai, dopo separazione della silice gelatinosa colla soluzione di carbonato sodico, essere *cromite* che pesava gr. 0,0272 per i gr. 4,4044 di meteorite, e che per % era di gr. 0,6175.

Dalla soluzione cloridrica, unita alla soluzione alcalina di silice, separai e dosai tutti i componenti coi comuni metodi che mi fornirono i risultati indicati nella seguente tabella:

Anidride silicica	gr.0,9950	che per % di meteorite dà	gr.22,5295
Ossido di calcio	» 0,0394	»	» 0,8945
Pirofosfato magnesiaco	» 1,4924	corr. a MgO gr.0,5379 e p. %	» 12,2105
Ossido ferrico	» 0,3246	» FeO » 0,2923	» 6,6388
» alluminico	» 0,0785	che per % di meteorite dà	» 1,7823
» di cromo	» 0,0043	»	» 0,1021

---

Totale per % di meteorite insolubile nell'acido cloridrico gr. 44,1577

*Determinazione quantitativa del solfo e del fosforo.*

Per questa determinazione presi altra porzione di meteorite polverizzata e seccata di gr. 2,2421, che feci fondere con nitro e carbonato sodico. Nella soluzione cloridrica della massa fusa, privata dell'acido nitrico, dosai il solfo allo stato di solfato baritico ed il fosforo allo stato di pirofosfato magnesiaco, da cui ottenni:

Solfato baritico gr. 0,4152 corr. a solfo gr. 0,0572 e per % gr. 2,5432.

Pirofosfato magnesiaco gr. 0,1532 corr. a fosforo gr. 0,0034 e per % gr. 0,1532.

*Determinazione quantitativa degli alcali.*

Nuova quantità della polvere di meteorite, del peso di gr.4,0522, assoggettai all'azione dell'acido fluoridrico, da cui ottenni soluzione quasi completa nell'acido cloridrico, meno piccola dose di materia nera che dosai e riconfermai per *cromite*. Nella soluzione cloridrica

dosai di nuovo i diversi componenti ed ottenni numeri concordanti con quelli prima registrati. Nelle linee che seguono accennerò soltanto a ciò che si riferisce alla determinazione della soda e della potassa.

Cloruro di sodio e di potassio complessivi ottenuti: gr. 0,0986, i quali, trattati col cloruro di platino, diedero cloruro platinico-potassico gr. 0,0502, corrispondenti a potassa gr. 0,0096, onde prelevata dalla quantità complessiva dei cloruri alcalini quella corrispondente di cloruro potassico, mi restarono gr. 0,0833 di cloruro sodico = gr. 0,0441 di soda, da cui si ha una quantità dei due alcali in 100 gr. di meteorite espressa dai seguenti numeri

per la potassa gr. 0,2387  
per la soda     » 1,0884

Ora riassumendo in un sol quadro i risultati ottenuti avremo la composizione della meteorite così espressa:

Fe	=	5,7408
Ni	=	1,1375
Co	=	0,0817
SiO <sub>2</sub>	=	37,6257
FeO	=	24,4184
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	1,7823
MgO	=	23,4261
CaO	=	0,8945
MnO	=	0,1297
Na <sub>2</sub> O	=	1,0884
K <sub>2</sub> O	=	0,2387
S	=	2,5432
Ph	=	0,1532
Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	0,1021
Cromite	=	0,6175

---

Totale 99,9698

*Considerazioni sulla probabile costituzione mineralogica della meteorite per rispetto alla sua composizione chimica.*

La parte costituente i metalli nativi del complessivo peso di gr. 6,9600 per % di meteorite, di cui si sono indicate le proporzioni del ferro, del nichelio e del cobalto, si può ammettere, o che contenga *oktibeite*, composta di 48,823 di ferro e di 51,177 di ni-

chelio, per cui assegnando alla quantità di nichelio trovato in 100 parti di meteorite la corrispondente quantità di ferro, si avrebbe una quantità di oktibehte del peso di gr. 2,2226 e resterebbero gr. 4,6557 di ferro nativo, oppure considerando il caso che il nichelio fosse combinato al ferro sotto forma di *Teanite*, composta di ferro 53,986 e di nichelio 44,014, il nichelio trovato formerebbe col ferro gr. 2,5844 di teanite e resterebbero gr. 4,2939 di ferro nativo per % di meteorite.

Rispetto alla parte solubile nell'acido cloridrico si è veduta che la quantità complessiva in 100 di meteorite è di gr. 44,2214, composta di ossido ferroso, magnesia, ossido di manganese ed acido silicico. Ora se dalla quantità di ossido ferroso si toglie la quantità che corrisponde al ferro che combinato col solfo trovato forma la *Troilite*, ossia il ferro corrispondente a gr. 5,7222 di ossido ferroso combinato ai gr. 2,5432 di solfo, forma gr. 6,9938 di Troilite per % di meteorite. Se poi si prelevano i detti gr. 5,7222 di ossido ferroso dai gr. 17,7796 precedentemente calcolati resta la parte dei silicati solubile nell'acido cloridrico così composta:

SiO <sub>2</sub>	= gr.	15,0962
FeO	= „	12,0574
MgO	= „	11,2156
MnO	= „	0,1297

---

gr. 38,4989

Della quale calcolata la composizione centesimale:

SiO <sub>2</sub>	=	89,2119
FeO	=	31,3188
MgO	=	29,1296
MnO	=	0,3371

---

99,9974

Da cui si vede che la sua composizione si accosta molto all'*Olivina* con preponderanza di ferro, dovuto probabilmente all'avanzata decomposizione che ha subita l'olivina stessa, come ho potuto convincermene dall'esame della sua sezione microscopica in confronto a quelle di altre meteoriti e di altri silicati olivinici.

La parte insolubile nell'acido cloridrico ed attaccabile dai carbonati alcalini e dall'acido fluoridrico è del peso complessivo di gr. 45,4848 e dopo fattavi l'aggiunta della potassa e della soda, di cui

fan parte l'ossido ferroso, la calce, la magnesia, l'allumina, l'ossido di cromo e l'anidride silicica, fornisce col calcolo la seguente composizione centesimale :

SiO <sub>2</sub>	=	49,5319
FeO	=	14,5956
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	3,9184
CaO	=	1,9666
MgO	=	26,8452
K <sub>2</sub> O	=	0,5248
Na <sub>2</sub> O	=	2,3928
Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	0,2244
		<hr/>
		99,9997

La composizione di questo silicato insolubile fa supporre che si tratti di *Bronzite* con eccesso di ferro, dovuto probabilmente alle ragioni addotte per l'olivina.

Queste sono le poche conseguenze che ho creduto di poter esporre sulla costituzione mineralogica di questa meteorite, avuto riguardo alla composizione chimica, aspettando poi che il mineralogista colla diretta osservazione microscopica dia la sua precisa e dettagliata composizione mineralogica.

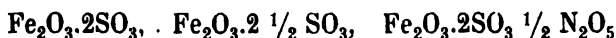
Modena. Laboratorio chimico della Stazione Agraria. 10 giugno 1883.

#### **Azione decolorante dei composti ferrici sull'indaco;**

**del Dr. LUIGI MARGARY.**

Dovendo preparare diversi mordenti di ferro per ricerche sulla carica delle sete, ebbi occasione di osservare una reazione fra i composti ferrici e l'indaco, che per quanto sta a mia conoscenza non è menzionata nella letteratura chimica.

I mordenti, che mi era prefisso di preparare, sono i seguenti:



ottenuti facendo agire l'acido nitrico sul solfato ferroso con o senza aggiunta d'acido solforico a seconda della basicità che si vuole ottenere. Premetto che la preparazione dei mordenti di ferro basici



e scevri d'acido nitrico è ritenuta nei Laboratori di tintura come alquanto difficoltosa per la facilità, con cui questi si dissociano sotto l'azione del riscaldamento, seguendo la reazione d'uso in questo Laboratorio, si deve scaldare moderatamente finchè il preparato non decolori più. l'indaco: questo è il saggio si può dire regolatore della preparazione. Osservai però che, per quanto protraessi l'azione del riscaldamento anche sino a dissociazione parziale del composto, il prodotto finale mi accusava sempre un eccesso d'acido nitrico con un energica decolorazione dell'indaco. Sospettai allora che la decolorazione fosse prodotta dal composto ferrico stesso; per accertarmene feci agire sull'indaco del solfato ferrico puro affatto scevro di tracce d'acido nitrico e si produsse una completa e rapida decolorazione con produzione d'una quantità corrispondente di composto ferroso, la cui formazione dimostrai trattando la soluzione, risultante dall'azione del composto ferrico sull'indaco, con prussiato rosso a freddo e neutralizzando prima l'acido formatosi nella riduzione del composto ferrico in ferroso per eliminare l'obiezione, che il precipitato di azzurro di Berlino fosse prodotto dal prussiato rosso stesso, che come si sa in soluzione acida e a caldo produce un precipitato identico. La stessa reazione provai con altri composti ferrici e coi mordenti sopracennati scevri d'acido nitrico, e tutti più o meno energicamente decolorarono l'indaco, sia sotto forma d'acido solfindigotico o di carmino d'indaco, sia fissato su tessuto.

Ora fra i composti ferrici, che decolorano l'indaco, non vengono citati che il prussiato rosso e il cloruro ferrico, corpi ambedue noti come mezzi d'ossidazione; ma di quest'azione ossidante e decolorante dei composti ferrici in genere, ma specialmente del solfato sull'indaco non trovai alcun cenno. Nella preparazione di mordenti di ferro non si potrà perciò ricorrere alla reazione dell'indaco per riconoscere l'andamento.

Scuola di Tintura. Vienna.

---

#### **Sul potere rotatorio dell'acido fotosantonico:**

**nota di R. NASINI.**

---

L'acido fotosantonico è il solo dei cinque acidi isomeri  $C_{15}H_{20}O_4$  pel quale non erano ancora state fatte misure per determinare il potere rotatorio. L'acido santoninico già era stato studiato da Hesse,

il metasantonico dal prof. Cannizzaro, il santonico e il parasantonico furono osservati da Carnelutti e da me.

Il prof. Sestini ha avuto la gentilezza di mettere a mia disposizione una certa quantità di questo acido da lui scoperto ed io pubblico qui i risultati delle mie osservazioni per alcune soluzioni cloroformiche ed alcooliche.

L'acido fotosantonico fu ottenuto dal prof. Sestini per l'azione della luce solare sopra soluzioni alcooliche o acetiche di santonina. A differenza degli altri acidi suoi isomeri esso è bibasico, quindi è a ritenersi che la luce solare abbia modificato energicamente la costituzione della santonina, e tanto più interessante riesce lo studio del potere rotatorio. Questo acido è bianco, ben cristallizzato, solubile assai nell'alcool, meno nel cloroformio. Fonde a 156°.

Le osservazioni furono fatte con un apparecchio a penombra di Cornu rispetto alla luce gialla del sodio ed alla temperatura di 20°. Per tutto quello che riguarda il metodo sperimentale si può vedere il mio lavoro sulla parasantonide (Atti dell' Accademia dei Lincei, serie 3<sup>a</sup>, vol. IX).—Le osservazioni come ho detto furono eseguite per soluzioni cloroformiche e alcooliche: il cloroformio era purissimo, della densità 1,4909 a 20°; la densità dell' alcool adoperato era 0,7919 pure a 20.

Nella seguente tavola sono riunite le esperienze relative alle soluzioni cloroformiche:  $c$  significa la concentrazione, ossia il peso di sostanza sciolto in 100 c.c. di solvente;  $L$  la lunghezza del tubo in millimetri;  $\alpha$  l'angolo di deviazione;  $[\alpha]_D$  il potere rotatorio specifico rispetto alla riga D  $= \frac{\alpha \cdot 10^4}{L \cdot c}$ :

$c$	$L$	$\alpha$	$[\alpha]_D$
1,259	219,65	— 3,30	—119,3
2,057	„	— 5,10	—112,9
5,758	„	—14,30	—113,1

In quest'altra tavola sono riunite le osservazioni rispetto alle soluzioni alcooliche :

$c$	$L$	$\alpha$	$[\alpha]_D$
0,536	219,65	— 1,40	—118,9
0,968	•	— 2,50	—117,6
3,285	•	— 9,05	—125,4
4,774	•	—13,13	—125,2

Come si vede l'acido fotosantonico a somiglianza dei suoi isomeri è levogiro ed è quello che ha un maggior potere rotatorio specifico. Il suo potere rotatorio specifico è maggiore nelle soluzioni alcooliche; in generale invece i derivati della santonina presentano il massimo del potere rotatorio nelle soluzioni cloroformiche. È da notarsi però che l'acido fotosantonico è più solubile nell'alcool che nel cloroformio e che, sebbene non si possa stabilire come regola generale, pure è certo che nella maggior parte dei casi un corpo attivo manifesta potere rotatorio maggiore in quel solvente in cui è più solubile. Interessanti sono anche le variazioni che la concentrazione induce nel potere rotatorio specifico. Per le soluzioni cloroformiche il potere rotatorio specifico diminuisce col crescere della concentrazione; al contrario per le alcooliche cresce, cosicchè per le soluzioni diluite cloroformiche si ha approssimativamente lo stesso valore per  $[\alpha]_D$  che per le soluzioni diluite alcooliche. La sostanza è troppo poco solubile perchè io possa ricavare dalle esperienze dati sufficienti per costruire con sicurezza le curve esprimenti le variazioni, ma parrebbe quasi che in questo caso il vero potere rotatorio specifico si ricavasse dalle soluzioni diluite anzicchè dalle concentrate, la qual cosa io già aveva notato per le soluzioni alcooliche di parasantonide.—Del resto però debbo fare notare come nelle osservazioni fatte sopra soluzioni molto diluite non si può avere una completa fiducia giacchè gli errori inevitabili d'osservazione possono alterare anche le cifre delle unità nel potere rotatorio specifico.

Dò qui i poteri rotatori specifici dei cinque acidi isomeri.—Come si vede tra questi numeri non esiste nessun rapporto semplice :

Ac. santoninico (alcool — c. 1 a 3)	$[\alpha]_D = -25,8$
• santonico (cloroformio c. = 4,476)	• = -70,31
• parasantonico (cloroformio c. = 4,470)	• = -98,51
• metasantonico (cloroformio c. = 4,127)	• = -92,8
• fotosantonico (cloroformio c. = 1,259 a 5,758)	• = -119,3—113,1
• (alcool c. = 0,536 a 4,774)	• = -119 —125

### **Trasformazione dello scatol in indol e preparazione dell'indol;**

**di M. FILETI.**

In una mia precedente memoria ho fatto vedere un nuovo modo di formazione e preparazione dello scatol, ed ho dato una formola di costituzione secondo la quale questa sostanza è da considerarsi come metilindol; questa maniera di vedere riceve ora una conferma nel fatto che lo scatol per l'azione del calore si trasforma in indol.

Se si fanno passare dei vapori di scatol in un tubo scaldato al rosso e contenente dei pezzetti di porcellana, si ottiene un distillato oleoso e si sviluppa contemporaneamente un gas infiammabile del quale non studiai la natura, sia per la piccola quantità, sia perchè avendo esso subito l'influenza dell'elevata temperatura, nessuna conseguenza si avrebbe potuto tirare dalla sua composizione.

Impiegai gr. 0,14 di scatol, che misi dentro il tubo in navicella di platino; operai in atmosfera di anidride carbonica, ed il gas sviluppato e liberato dall'anidride carbonica era 7 cc. Il liquido distillato fu trattato con acqua e la soluzione acquosa diede con acido cloridrico e nitrito potassico manifesta reazione d'indol.

Questa trasformazione può anche mettersi in evidenza in modo semplice, operando sopra piccolissima quantità di sostanza:— Si introduce in un tubo da saggio una piccola quantità di scatol e si riscalda direttamente sopra una lampada Bunsen, in modo che i vapori incontrino le pareti calde del tubo; dopo raffreddamento si tratta con acqua ed il liquido dà con acido cloridrico e nitrito potassico la reazione dell'indol.

Su questa proprietà dello scatol di trasformarsi per l'azione del calore in indol riposa il processo di preparazione di quest'ultimo corpo che descriverò qui appresso e che, secondo la mia osserva-

zione, è preferibile a tutti gli altri metodi sin'ora conosciuti. Invero se il vapore di cumidina, preparato dalla distillazione dell'amidocuminato di bario con barite, si fa agire sopra dell'ossido di piombo riscaldato, invece di scatol, che per analogia al modo di produzione di questa sostanza da me nella precedente memoria indicate dovrebbe formarsi, si ottiene indol.

Si fa passare non molto rapidamente il vapore di cumidina sull'ossido di piombo contenuto in un tubo di porcellana di 40 cm. di lunghezza riscaldato al rosso in un fornello a gas: si condensa un liquido nerastro e si sviluppa abbondantemente un gas. Il liquido distillato si tratta con acido cloridrico diluito, dove si discioglie parzialmente; la parte restata indisciolta si distilla in una corrente di vapor d'acqua, e il distillato si acidifica con acido cloridrico e si precipita con acido picrico.

Le acque madri dalle quali si precipitò il picrato furono esaminate distillandole con ammoniaca: se ne ricavò soltanto piccolissima quantità d'indol, mescolato a un po' di sostanza resinosa.

Invece il picrato disseccato, lavato con etere di petrolio, dà alla distillazione con ammoniaca un liquido lattiginoso che ha le reazioni dell'indol; le goccioline oleose che distillano si solidificano soltanto nel recipiente nel quale si raccolgono; nel pallone resta un po' di resina nera.

L'indol passato alla distillazione, raccolto sopra un filtro e asciugato nel vuoto sopra cloruro di calcio si fonde, senza bisogno di ulteriore purificazione, a  $52^{\circ}$ .

Il filtrato contiene disciolto ancora molto indol; per estrarlo e per assicurarmi se contemporaneamente nella reazione si forma dello scatol, acidificai il liquido, lo precipitai con acido picrico e poi ridistillai con ammoniaca, tanto le acque madri quanto il picrato: soltanto quest'ultimo diede nelle prime gocce del distillato pochissime laminette che si depositarono nella canna del refrigerante; erano però in così piccola quantità che appena potei raccoglierne onde determinarne il punto di fusione: si fusero a  $64^{\circ}$  e sono quindi probabilmente di scatol impuro. Del resto i liquidi distillati in ambo i casi, agitati con etere cedettero a questo dell'indol che senza ulteriore purificazione si fondeva a  $51^{\circ},5$  e se in qualche caso si ebbe dallo svaporamento del solvente un residuo fondente alcuni gradi al di sotto, bastò una semplice cristallizzazione dell'acqua per ottenerlo fusibile a  $52^{\circ}$ .

Come si vede il prodotto che si ottiene da questa reazione, nella quale si forma contemporaneamente soltanto una traccia di

scatol, è molto puro, e sia per questa ragione che per il soddisfacente rendimento, io ritengo che questo metodo sia da preferire a tutti gli altri conosciuti per la preparazione dell'indol.

Da gr. 35 di cumidina ottenni gr. 8 di picrato. È da notare però che la buona riuscita dell'operazione dipende principalmente dalla temperatura, la quale se è troppo elevata carbonizza tutto e se è di troppo inferiore al rosso non dà buoni risultati; così in un'operazione nella quale non scaldai forse sufficientemente ottenni soltanto circa un grammo di picrato grezzo da 45 di cumidina.

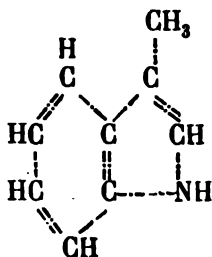
La soluzione cloridrica ottenuta dal trattamento con acido cloridrico del prodotto grezzo dell'azione della cumidina sull'ossido di piombo, per l'aggiunta di soda caustica lascia separare un liquido che disseccato e distillato comincia a bollire prima di 200°, la massima parte passa tra 200 e 210° ed una piccola porzione verso 225°; questa è un po' di cumidina inalterata, le altre porzioni contengono dell'ortotoluidina e un po' di anilina che ho constatato per mezzo delle reazioni colorate.

Il gas sviluppatosi da gr. 35 di cumidina è da 4 a 5 litri; lo feci passare attraverso il bromo con che soltanto una parte si assorbì; e dopo l'allontanamento dell'eccesso di bromo restò un liquido molto pesante, di odore gradevole etereo, bollente a 128-140° (per la massima a 132°); non si solidificò nel ghiaccio ma quasi totalmente nel ghiaccio e sale. Era un miscuglio di molto bromuro di etilene (p. di eboll. 131°) con poco bromuro di propilene (p. di eboll. 142°) come del resto fu confermato dall'analisi.

Il gas non assorbibile dal bromo è combustibile; non l'ho analizzato, ma facendovi agire sopra un eccesso di cloro alla luce diretta in modo a far mescolare i due gas poco a poco per diffusione, si depositarono sulle pareti del vase cristalli che alle proprietà e principalmente al punto di fusione riconobbi per sesquicloruro di carbonio. Il gas conteneva dunque dell'etano.

Sul prodotto dell'azione del cloro feci anche la reazione pel cloroformio e tetracloruro di carbonio con potassa e anilina, ma ebbi risultati negativi.

La trasformazione dello scatol in indol conferma la formola da me data per lo scatol



secondo la quale questo è da considerarsi come metilindol.

Torino. Laboratorio di chimica della R. Università, 24 giugno 1883.\*

**Sulla decomposizione dell'acido ossalico  
sciolto nell'acqua;**

**nota di GIOVANNI BIZIO.**

Il sig. G. Fleury pubblicò, in questi giorni, *un caso di spontanea distruzione dell'acido ossalico* (1), da lui osservato in due soluzioni, che ne contenevano dai 4 ai 6 decigrammi in un litro d'acqua; dove trovò svanita, dopo qualche anno, ogni ombra di acidità, e comparsi, ad un tempo, grandissimi fiocchi di una vegetazione crittogamica, analoga a quella delle soluzioni di acido tartrico.

Egli nota inoltre, con una certa meraviglia, come una soluzione di gr. 6,8 dello stesso acido in un litro di acqua si mantenne, dopo quattro anni, inalterata e dichiara, in tutto ciò, inerte l'aria, appoggiandosi alla circostanza che le bottiglie contenenti le soluzioni allungate, nelle quali si manifestò il mentovato fenomeno, non erano state aperte più che una o due volte.

Il sig. Fleury sappia però che tale argomento fu da me studiato sino dal 1868; e, forse, con maggiore precisione di criterio sperimentale, ch'egli non abbia ora seguito. Per quanto poca fosse la sollecitudine con cui si fosse dato a rovistare negli annali della scienza, non sarebbe caduto nella presente censura, essendo parec-

(1) *Sur un cas de destruction spontanée de l'acide oxalique* G. Fleury (*Journ. de pharm. et de chimie*. Mai, 4883, p. 388).

chi i giornali che più o meno estesamente riprodussero quel mio lavoro (1).

Ed egli avrebbe in allora saputo come, dopo avere rafferma la inalterabilità dell'acido ossalico, quand'anche sciolto nell'acqua, così da essere generalmente noverato tra quei pochi agenti riduttori, sopra i quali la stessa aria atmosferica non esercita azione alcuna, io soggiungessi che la cosa *procede bene altramente quando trattisi di soluzioni eminentemente diluite*.

Scioglansi, io diceva, gr. 0,4 di acido ossalico in un litro di acqua; e dopo un tempo più o meno lungo non si troverà nella bottiglia che acqua pura. La decomposizione procede ben lentamente, e tanto più quanto la temperatura sia più bassa. In una pruova infatti istituita in sull'aprirsi della stagione invernale scorsero otto mesi prima che nel liquido fosse scomparsa ogni traccia di acidità; mentre in altro saggio intrapreso quando correva il maggior calore della state, ebbi l'acido totalmente svanito nel termine di un mese, ben diverso dagli anni asseriti dal Fleury, e, durante il quale, il termometro variò tra i 25° ed i 34° C.

E se notai la soluzione doversi eseguire nella misura di gr. 0,4 di acido per ogni litro di acqua, egli è perchè sarebbe questa la massima quantità da sciogliere per osservare il mentovato fenomeno. In un esperimento infatti di raffronto, per il quale io avea, nel giorno stesso, sciolto mezzo grammo di acido nel medesimo volume d'acqua, la soluzione, dopo quattro mesi, mantenevasi ancora acidissima, mentre l'altra eseguita nelle proporzioni sopra indicate avea da ben lungo tempo perduto ogni indizio di acidità.

E quantunque fosse facile il vedere non doversi trattare che di una ossidazione operata dall'aria atmosferica, pure volli interrogare l'esperienza.

Apparecchiata una notevole quantità della mentovata soluzione, ne riempii un matraccio della capacità di dodici litri, alla bocca del quale adattai, mediante sovero, un tubo ricurvo che, ripieno della soluzione medesima, andava ad aprirsi sotto una campanella ripiena di mercurio. La temperatura atmosferica era ai 28° C. L'insieme

(1) Bizio Giovanni. *Sperienze comprovanti la decomposizione dell'acido ossalico sciolto nell'acqua* (Atti del R. Istituto veneto. Serie 3<sup>a</sup> vol. XIV, p. 115). E si può inoltre citare: *Nuovo cimento*. Serie 2<sup>a</sup> vol. I, pag. 272; *Bolletín de la Soc. chim. de Paris*. XIII, p. 429; *Zeitschrift für Chem.* Bd. XIII, pag. 52; *Chemisch. Centr. Blatt.*, 1870, pag. 50 *Zeitschrift für analyt. chem.* IX, p. 392; *Jahresb. über die Fortschritte der Chemie für 1870*, pag. 643 ecc.



era perciò condizionato in modo che, quantunque la soluzione acida fosse tolta all'influenza diretta dell'aria atmosferica, non lo era però a quella dell'aria che trovavasi sciolta nella massa di acqua impiegata ad operare la soluzione. Ora tre giorni appresso riscontrai al sommo del collo del matraccio una grossa bolla aeriforme, che andò via via ingrandendo sinchè nel quinto giorno si manifestò nel liquido una vera effervescenza di esilissime bollicine che, succedendosi le une alle altre, montavano al sommo, andando ad aumentare sensibilmente la quantità del gas che, arrivato al volume di più centimetri cubici, era giunto ad occupare anche parte del cannello. Ma questo movimento durò ben poco, poichè nel terzo dì da che erasi palesato, allentò notevolmente nè se ne incontrava più indizio al quarto giorno.

Lasciati scorrere tre mesi, assoggettai a mitissimo scaldamento il matraccio, tanto che bastasse per effetto della dilatazione del liquido a far passare tutto il gas nella campanella; ed, aperto allora l'apparecchio, trovai che il liquido mantenevasi acidissimo; com'ebbe a mantenersi tale in altro saggio in cui io aveva riempito colla consueta soluzione un recipiente di vetro, chiuso poi alla lampada.

Esaminato poi il gas raccolto nella campanella riavenni che nullo altro che acido carbonico era in fatto il prodotto della notata reazione.

Ben altro adunque che l'influenza dell'aria, erroneamente negata del sig. Fleury, il quale si dimostrò di ben facile accontentatura, se l'aver aperto un solo pajo di volte le bottiglie, gli bastò a condurlo in tale deduzione:

Le stesse mie osservazioni ebbero luogo in bottiglie chiuse a tappo smerigliato e mai aperte talvolta, durante il periodo della prova; ma crederebbe forse il sig. Fleury di averne, in tal maniera, una chiusura ermetica?

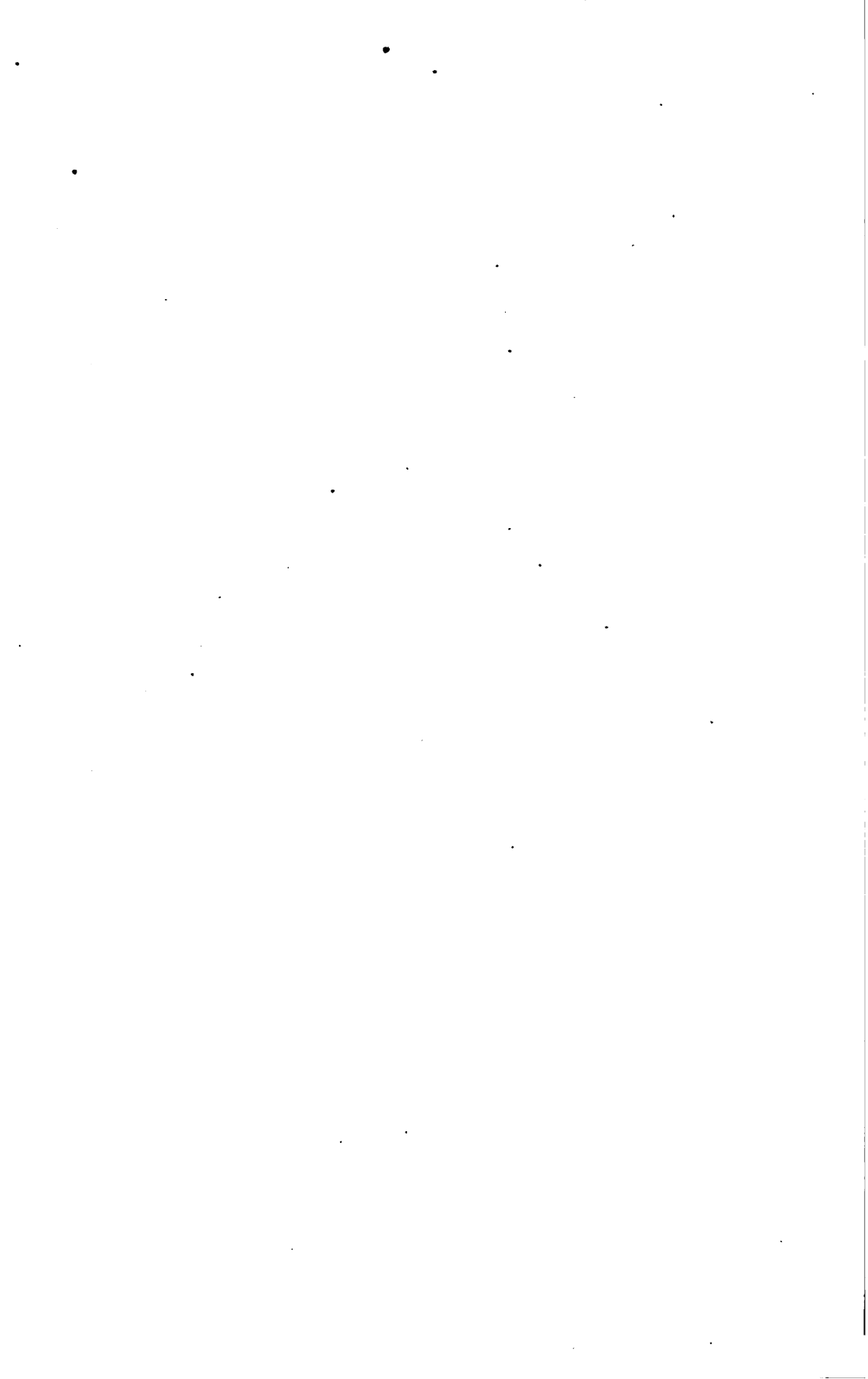
Io non intendo di dare a queste mie ricerche una importanza maggiore di quella che per se abbiano: ma ho dovuto qui richiamarle:

1. Per avvertire il sig. Fleury ch'io avea, già da quindici anni, pubblicate le stesse osservazioni, e fattone anzi argomento di speciali sperienze.

2. Per rettificare l'inesatta sua credenza che occorranno anni a conseguire l'effetto; mentre, sotto le condizioni più favorevoli, possono bastare giorni.

3. Per accertare l'azione dell'aria da lui, con infondato giudizio, negata e da me sperimentalmente dimostrata.

13 maggio 1883.



## **Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonoso:**

**memoria di S. CANNIZZARO.**

---

Nella memoria sui due acidi isomeri *santonoso* ed *isosantonoso* di S. Cannizzaro e G. Carnelutti (1) è stato già detto che l'acido santonososo fonde a 178-179° senza alterarsi notevolmente e che distilla anche del tutto inalterato tra 200° e 260° sotto la pressione di 5 mm. di mercurio. Sotto la ordinaria pressione atmosferica però scaldato sopra i 300° distilla in piccola porzione e nel resto si decompone.

Ho studiato i prodotti di questa decomposizione, come quelli che danno qualche luce sulla costituzione dell'acido santonososo.

In questa memoria espongo il risultato di tale studio.

Ho scaldato l'acido santonososo in una storta tubulata connessa con un pallone recipiente alla cui tubulatura è adattato un cannello di vetro ripiegato, che pesca dentro il mercurio contenuto al fondo di un cilindro, ripieno nel resto di acqua; alla bocca del cilindro è adattato con turacciolo un tubo convenientemente ripiegato, la cui estremità pesca in un bagno ad acqua a fine di raccogliere i gas se mai se ne sviluppassero. La tubulatura della storta porta un turacciolo con due fori pei quali passano due cannelli di vetro, uno assai corto serve per dar passaggio al termometro graduato sino a 360°, l'altro penetra dentro della storta sino alla superficie dell'acido santonososo potendosi all'uopo alzare ed abbassare, e ripiegandosi fuori del turacciolo è messo per mezzo di un tubo di gomma in comunicazione con un apparecchio generatore di gas acido carbonico convenientemente disseccato. Una pinza di Mohr serve ad aprire e chiudere la comunicazione con quel gas. Per scaldare la storta ho impiegato un bagno metallico di lega di piombo e stagno.

Ho condotto l'operazione nel modo seguente.

Introdotta nella storta l'acido santonososo ed adattato il turacciolo portante il termometro ed il cannello in comunicazione col gas acido carbonico, riempio tutto l'apparecchio di questo gas, che fo passare

(1) Gazz. Chim. ital. t. XII, 1882, p. 393.

lentamente, tenendo un po' alto il cannello a fine di non trascinare polvere dell'acido.

Sospendo la corrente di gas; fondo l'acido, scaldando la storta con un bagno ad olio; immergo il bulbo del termometro nell'acido fuso ed abbasso il cannello sino alla superficie di esso.

Solidificato questo, riapro la comunicazione colla sorgente di gas carbonico, per compiere la eliminazione dell'aria. Quando questo effetto é raggiunto, sospendo la corrente gassosa: immergo la storta nel bagno metallico appena fuso e continuando a scaldare porto e mantengo la temperatura dell'acido fuso a  $300^{\circ}$ : incomincia allora la distillazione dei prodotti di decomposizione; innalzo poi gradatamente la temperatura; quando si vuol spingere questa al disopra di  $360^{\circ}$ , tolgo il termometro adattato con sughero al cannello che chiudo rapidamente con altro turacciolo, e continuo a scaldare il bagno metallico, notando i limiti di temperatura che ha oltrepassato per mezzo della fusione di piombo o di zinco contenuti in tubi di vetro chiusi.

Nel modo ora descritto ho replicate volte decomposto quantità diverse di acido santonosio; ho fermato la decomposizione ora ad una, ora ad altra temperatura per esaminare il residuo della storta ed i prodotti distillati nei vari periodi; altre volte ho spinto il riscaldamento finchè nella storta rimaneva un piccolissimo residuo carbonoso.

Non parendomi conveniente descrivere in dettaglio tutte queste svariate operazioni ne riassumo ora i risultati costanti.

L'acido santonosio fuso tenuto per più ore tra  $300^{\circ}$  e  $320^{\circ}$ , sviluppa bollicine gassose; distilla allora un liquido acido ed una sostanza cristallizzata imbevuta d'olio, la quale si condensa sulle prime nel collo della storta. Continuando a scaldare sino a  $360^{\circ}$  (1), si ottiene nuovo liquido acido, una nuova quantità di materia cristallina ed una rilevante quantità di olio vischioso giallognolo. Sino a tale temperatura non apparisce sensibile sviluppo di gas.

Spingendo il riscaldamento oltre i  $360^{\circ}$ , finchè non resta nella storta che poco residuo carbonoso, distilla soprattutto olio simile al precedente e di tempo in tempo si sviluppano alcune bolle di gas combustibili.

Le porzioni distillate sino a  $360^{\circ}$  contengono acqua, acido santonosio inalterato, acido propionico ( $C_3H_6O_2$ ), biidrodimetilnaftol ( $C_{12}H_{14}O$ ), dimetilnaftol ( $C_{12}H_{12}O$ ) ed un olio che colla potassa si scompone in acido propionico e biidrodimetilnaftol, come l'etere pro-

(1) La materia fusa nella storta spumeggia.

pionico di questo ultimo. L'acqua e l'acido santonosio inalterato predominano nelle prime porzioni che passano a  $300^{\circ}$ ; nelle porzioni successive viene l'acido propionico e il biidrodimetilnaftolo, quindi l'etere propionico di quest' ultimo naftol. Le porzioni distillate sopra  $360^{\circ}$  consistono principalmente di questo etere con una piccola quantità di dimetilnaftalina ( $C_{12}H_{12}$ ).

Ciò che rimane nella storta quando il riscaldamento non è andato sopra i  $300^{\circ}$  e si è sospeso dopo che distillarono acqua, acido santonosio e tracce di altri prodotti, è evidentemente un' anidride dell'acido santonosio. Quest' anidride si solidifica sotto forma di resina trasparente e fragile, non si scioglie sensibilmente nell' alcool e nell'etere; scaldata per qualche tempo con una soluzione alcoolica di potassa si discioglie; svaporando l'alcool e sostituendolo coll'acqua si ha una soluzione alcalina dalla quale il gas acido carbonico non separa alcun fenolo e l'acido cloridrico precipita un acido che depurato nel modo altrove descritto presenta tutti i caratteri dell'acido santonosio, compreso il potere rotatorio (1).

Ciò che resta nella storta, dopo che è stata scaldata sino a  $360^{\circ}$ , si è ridotto a metà del peso dell'acido impiegato e si solidifica anche coll' aspetto simile a resina trasparente; non si scioglie nell' alcool e nell' etere e trattato con potassa alcoolica bollente, svaporato l'alcool e sostituito con acqua, dà una soluzione alcalina, dalla quale il gas acido carbonico precipita in quantità relativamente piccola biidrodimetilnaftol che si separa dal liquido sia per filtrazione, sia facendolo distillare per mezzo del vapore d'acqua. Dalla soluzione limpida si precipita coll'acido cloridrico un acido che ricristallizzato ha anche esso tutti i caratteri dell'acido santonosio puro, fondendo a  $177-178^{\circ}$  ed avendo il potere rotatorio  $[\alpha]_D = +74,65$  (2).

Quando poi si è oltrepassata la temperatura di  $360^{\circ}$ , il residuo della storta resinoso, scuro, trattato nel modo sopraindicato dà un po' di miscuglio di biidrodimetilnaftol e dimetilnaftol ed una piccolissima quantità di acido santonosio assai impuro, che si è potuto riconoscere dopo reiterate cristallizzazioni. Se la temperatura è giunta al di là dei  $400^{\circ}$ , quel po' di residuo bruno che rimane nella storta non dà alcun prodotto riconoscibile.

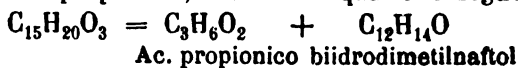
(1) Per una soluzione alcoolica contenente gr. 4,138 di questo acido in 100 c.c. si è trovato alla temp. di  $15^{\circ}$   $[\alpha]_D = +77,66$ .

(2) Questo potere rotatorio fu determinato con una soluzione alcoolica di questo acido contenente gr. 4,277 in 100 c.c. alla temperatura di  $15^{\circ}$  con un tubo della lunghezza 219,65 e con una deviazione di gradi 7,0  $[\alpha]_D = +74,65$ .

Da ciò che ho sommariamente esposto pare che la decomposizione proceda nel modo seguente:

Una porzione dell'acido santonosio ( $C_{15}H_{20}O_3$ ) perdendo acqua dà un'anidride ( $C_{15}H_{18}O_2$ ). •

Il vapor dell'acqua formatasi trascina un po' di acido santonosio inalterato. Un'altra porzione dell'acido in presenza del vapor d'acqua che si viene sviluppando, si scinde nettamente in biidrodimetilnaftol ed acido propionico, secondo l'equazione seguente:



Quando tutta l'acqua che si può formare si è sviluppata, l'anidride  $C_{15}H_{18}O_2$  si trasforma per l'azione del calore nell'etere propionico del biidrodimetilnaftol ( $C_{12}H_{13}O.C_3H_5O = C_{15}H_{18}O_2$ ).

Il dimetilnaftol ( $C_{12}H_{12}O$ ) che si produce in quantità variabilissima dall'una all'altra operazione e la piccola quantità di dimetilnaftalina che viene nella fine della distillazione, sono evidentemente prodotti secondari della decomposizione del biidrodimetilnaftol.

Il poco di biidrodimetilnaftol che si ottiene per l'azione della potassa sulla resina rimasta nella storta vi è ritenuto probabilmente nello stato di etere santonosio.

Esporrò ora il modo tenuto per separare e riconoscere i sopraindicati prodotti della distillazione e descriverò il biidrodimetilnaftol.

I prodotti della distillazione sono, trattati con soluzione acquosa di carbonato sodico la quale scioglie gli acidi santonosio e propionico e lascia indisciolta una materia vischiosa, che è il miscuglio dei naftoli e dell'etere propionico del biidrodimetilnaftol.

Dalla soluzione acquosa filtrata si precipita con acido solforico l'acido santonosio. Il liquido filtrato si sottomette alla distillazione: il distillato è una soluzione acquosa di acido propionico. Si trasforma in sale di bario e si svapora a secco; si ridiscioglie il sale, si filtra la soluzione, si precipita il bario con acido solforico, ed il liquido acido filtrato si distilla; il distillato neutralizzato con carbonato baritico puro, portato a secco, ridisciolto e nuovamente svaporato dà il sale di bario sufficientemente puro per essere riconosciuto.

Ha dato all'analisi i seguenti risultati:

	Materia	Solfato baritico	Carbonato baritico
I	gr. 1,3273	1,0913	—
II	» 0,3681	0,3006	—
III	» 0,1853	0,1491	—
IV	» 1,0535	—	0,73

Deducendo la composizione centesimale e comparandola a quella calcolata si ha:

Trovato Ba %				Calcolato per
I.	II	III	IV	Ba $\begin{matrix} \nearrow \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \\ \searrow \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \end{matrix}$
48,83	47,97	47,33	48,19	48,40

La materia vischiosa non sciolta nel carbonato alcalino si tratta con soluzione acquosa di idrato potassico, la quale discioglie i naftoli e lascia indisciolti un olio denso, che è l'etere propionico del biidrodimetilnaftol.

Dalla soluzione di potassa con una corrente di gas acido carbonico, si precipita il miscuglio dei naftoli che si separa dal liquido per filtrazione o meglio per distillazione a vapore. Si separa poi il biidrodimetilnaftol dal dimetilnaftol nel modo che sarà più sotto descritto.

L'olio denso che rimane indisciolti dopo il trattamento col carbonato e coll'idrato alcalino si pone a bollire per più ore in apparecchio a ricadere con una soluzione alcoolica concentrata di potassa; poi si distilla l'alcool e si sostituisce con acqua facendo passare nel liquido una corrente di vapore. Coll'acqua distilla quella porzione di olio che non fu decomposta la quale si torna a trattare colla potassa alcoolica nel modo sopraindicato. Bisogna ripetere più volte tale trattamento per giungere a scomporre tutto l'etere propionico del biidrodimetilnaftol.

Quando questo proviene da una operazione che è stata spinta sino alla totale decomposizione dell'anidride santonosica rimane una piccola quantità di olio ribelle all'azione della potassa: raccolto per distillazione a vapore e separato dall'acqua distillata per mezzo dell'etere dà con una soluzione alcoolica di acido picrico il composto giallo arancio che depurato per cristallizzazione offre l'apparenza ed il punto di fusione  $139^\circ$  del composto della dimetilnaftalina descritta nella memoria sui due acidi isomeri santonosici ed isosantonosici.

La soluzione alcalina ottenuta coi reiterati trattamenti dell'olio sopraindicati, si sottomette all'azione di una corrente di gas acido carbonico: si precipita così il biidrodimetilnaftol, che si separa sia per filtrazione sia per distillazione a vapore.

La soluzione alcalina da cui è stato separato questo naftol si acidifica con acido solforico puro e si sottopone alla distillazione.

Il distillato acquoso contiene un acido, che è dell'acido propionico; se ne prepara il sale baritico dal quale si riottiene l'acido

propionico, che si ridistilla e si trasforma in sale baritico, reiterando questo trattamento quanto occorre per avere un sale baritico puro.

Analizzato ha dato il seguente risultato.

Gr. 0,5429 di sale baritico hanno dato gr. 0,4876 di solfato, ciò che fa per il Ba 47,35 %. Il propionato baritico richiederebbe 48,40 % di Ba.

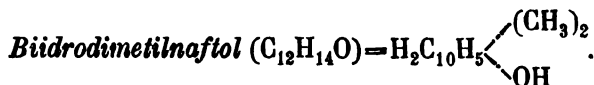
Non è da meravigliare di questa piccola differenza essendo difficilissimo in questo trattamento ottenere l'acido propionico completamente puro da tracce di naftolo che rimangono disciolte nel liquido acquoso e passano per distillazione coll'acido.

L'acido santonosio subisce una decomposizione simile a quella fin'ora descritta se è scaldato in tubi chiusi.

Scaldato così soltanto sino a 200° rimane inalterato solidificandosi sotto forma di una resina trasparente, la quale si scioglie completamente nell'etere; da tale soluzione cristallizza l'acido santonosio puro.

Scaldato sino a 400° dà un olio che decomposto con potassa alcoolica dà il biidrodimetilnaftol. Il medesimo olio ottiensi scaldando l'acido in tubi chiusi al disopra di 400°. In quest'ultimo caso l'olio è di colore oscuro.

Descriverò ora il biidrodimetilnaftol, che insieme all'acido propionico è il prodotto costante della decomposizione dell'acido santonosio.



Questo naftolo si ottiene dal suo etere propionico scomponendolo colla soluzione alcoolica di potassa nel modo sopradescritto. La soluzione alcalina ottenuta dopo svaporato l'alcool si satura di gas acido carbonico e si distilla in una corrente di vapor d'acqua. Nel distillato acquoso cristallizza bianco questo naftol. Si raccoglie sopra un filtro, si scioglie in alcool e si precipita con acqua bollente. Col raffreddamento cristallizza in lunghi aghi sottilissimi setacei. Si ripete due o tre volte questo modo di cristallizzazione e si ottiene purissimo col punto di fusione costante di 113°.

Più difficile riesce di ottenerlo puro da quelle porzioni di naftolo che vengono libere tra i prodotti distillati e che si estraggono sciogliendole in una soluzione acquosa diluita di potassa, saturando questa soluzione filtrata con gas acido carbonico e distillando a vapore. Nel distillato cristallizzano dei naftoli. Si tornano a cristal-



lizzare sciogliendoli nell'alcool e precipitandoli coll' acqua calda. Si ottiene così un prodotto di apparenza omogenea che ha i caratteri dei fenoli. Questo prodotto fonde a  $92-93^{\circ}$ , se è stato estratto dai primi prodotti della distillazione dell' acido santonosco scaldato soltanto a  $300^{\circ}$ ; ha invece il punto di fusione  $122-123^{\circ}$ , se è stato ottenuto dagli ultimi periodi della distillazione.

Si l' uno che l' altro miscuglio non muta di punto di fusione sottomettendolo a reiterate cristallizzazioni coll'alcool e l'acqua, tanto che ebbi per molto tempo il dubbio che erano due nuovi fenoli e come tali furono sottomessi all'analisi.

Il prodotto che fonde tra  $92^{\circ}$  e  $93^{\circ}$  diede però all'analisi numeri che si avvicinano tanto alla composizione del biidrodimetilnaftol, che fui ben tosto convinto essere quest'ultima sostanza il cui punto di fusione è abbassato da una piccola quantità di un' altro fenol, che fu riconosciuto per dimetilnaftol  $C_{12}H_{12}O$ .

Sottomettendo difatti il prodotto a reiterate cristallizzazioni nel petrolio leggero ho potuto separare un poco di dimetilnaftol fondente a  $136^{\circ}$ , che è restato nella parte indisciolta; la parte disciolta cristallizzata più volte frazionatamente ha dato porzioni con punti di fusione intermedi ed una piccola quantità di biidrodimetilnaftol puro col suo punto di fusione  $113^{\circ}$ .

L'analisi del prodotto prima di essere ricristallizzato nel petrolio ha dato i seguenti risultati, che si avvicinano alla composizione del biidrodimetilnaftolo  $C_{12}H_{14}O$ .

gr. 0,2416 di sostanza diedero  $CO_2$  gr. 0,7329 e  $H_2O$  gr. 0,1802 ciò che fa per 100:

Carbonio	82,69
Idrogeno	8,28

La formola  $C_{12}H_{14}O$  richiederebbe

Carbonio	82,77
Idrogeno	8,00

La parte meno solubile nel petrolio di questo prodotto ha dato poi all'analisi risultati che si avvicinano un poco alla composizione del dimetilnaftol. Difatti:

Materia	Anidride carbonica	Acqua
I gr. 0,2760	gr. 0,8489	gr. 0,2032
II „ 0,1932	„ 0,5888	„ 0,1412

Deducendo la composizione centesimale e comparandola a quella calcolata si ha:

Trovato		Calcolato	
I	II	per biidrodimetilnaftol (C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O)	per dimetilnaftol (C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O)
C 83,12	83,11	C 82,77	C 83,72
H 8,10	8,12	H 8,00	H 6,96

Il prodotto che fonde con apparente costanza a 122-123°, sottoposto a reiterate cristallizzazioni frazionate nel petrolio leggero, diede una più notevole quantità di dimetilnaftol puro e piccola quantità di biidrodimetilnaftol. Il dimetilnaftol così separato aveva il punto di fusione 136° e diede all'analisi elementare i seguenti risultati che non lasciano alcun dubbio essere identico a quello già descritto nella memoria più volte citata (1).

Materia	Anidride carbonica	Acqua
gr. 0,2438	0,7481	0,1542

Deducendo la composizione centesimale comparata a quella calcolata si ha :

Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O	Trovato
C 83,72	C 83,68
H 6,96	H 7,02

Non avvi dunque dubbio che i due prodotti con caratteri fenici, separati dal primo e dall'ultimo periodo della decomposizione dell'acido santonosio, sono miscugli di biidrodimetilnaftol e di dimetilnaftol. Nel prodotto fusibile a 92-93° predomina il biidro e nel prodotto fusibile a 122° predomina l'altro.

Il biidrodimetilnaftol depurato nel modo sopra descritto e cristallizzato dal petrolio leggero si presenta in aghi bianchissimi splendenti. Fonde a 113°, è solubilissimo nell'etere, nell'alcool, solubile nella benzina e nel petrolio, più a caldo che a freddo, quasi insolubile nell'acqua fredda. È volatile e si può distillare inalterato col vapor d'acqua.

Ha dato all'analisi elementare i seguenti risultati :

	Materia	Anidride carbonica	Acqua
I.	gr. 0,3184	gr. 0,9645	gr. 0,2283
II.	» 0,2834	» 0,8568	» 0,2066
III.	» 0,2102	» 0,6380	» 0,1514

Deducendo la composizione centesimale e comparandola a quella calcolata si ha :

(1) Gazz. Chim. ital. t. XII, 1882, p. 393.

Calcolato per  $C_{12}H_{14}O$ 

Trovato

		I	II	III
C	82,77	C 82,44	82,45	82,75
H	8,00	H 7,96	8,10	8,04

Il biidrodimetilnaftol ( $C_{12}H_{14}O$ ) perde per l'azione del persolfuro di fosforo gli elementi di una molecola d'acqua e dà dimetilnaftalina identica a quella che è stata ottenuta dal dimetilnaftol e perciò corrispondente alla hibromonaftalina di Glaser fondente a  $81^{\circ}$ . Sono anche riuscito a disidrogenare il biidrodimetilnaftol e convertirlo nel dimetilnaftol identico a quello che si ottiene nell'azione della baryte sull'acido santonosio ad alta temperatura.

Per ottenere la dimetilnaftalina ho mischiato 4 gr. di biidrodimetilnaftol con gr. 0,60 di fosforo rosso e gr. 1,60 di solfo; scaldai a bagno ad aria in una stortina munita del suo recipiente. Si osservò forte sviluppo di idrogeno solforato e distillò una sostanza oleosa. Si estrasse con etere tanto il distillato che la materia carbonosa nera rimasta nella stortina.

La soluzione eterea fu agitata con soluzione acquosa di potassa; decantato l'etere e svaporato si distillò il residuo in una corrente di vapor d'acqua. Si ottenne così un olio scolorato più pesante dell'acqua; si estrasse con etere, il quale svaporato lasciò indietro l'olio. Se ne fece il picrato il quale presentò l'apparenza di aghi ed il colorito giallo arancio ed il punto di fusione  $139^{\circ}$  del picrato della dimetilnaftalina corrispondente alla dibromonaftalina fondente ad  $81^{\circ}$ .

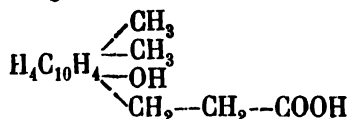
Per disidrogenare il biidrodimetilnaftol se ne mischiò intimamente un grammo con gr. 0,2 di zolfo e si mise a scaldare in un tubetto. Il miscuglio fuse da prima, quindi lo zolfo fuso si separò al fondo: in seguito si sviluppò idrogeno solforato e scomparve lo zolfo. La massa fusa fu sciolta in una soluzione acquosa diluita di potassa che fu poi saturata di gas acido carbonico e distillata a vapore. Passò prima un po' di naftol fondente a  $113-118^{\circ}$ , quindi un'altra porzione fondente a  $113-120^{\circ}$  ed infine una porzione fondente a  $134^{\circ}$ . Non vi ha dunque dubbio che una porzione del biidrodimetilnaftol rimase inalterato e un'altra si trasformò nel dimetilnaftol che passa l'ultimo nella distillazione.

Questa trasformazione pare avvenga a temperatura elevata in modo simile a quello che siegue colla idronaftalina. A questa causa deve attribuirsi la presenza nei prodotti della decomposizione dell'acido santonosio di dimetilnaftol, che viene perciò in maggior quantità negli ultimi periodi della decomposizione. A questa medesima

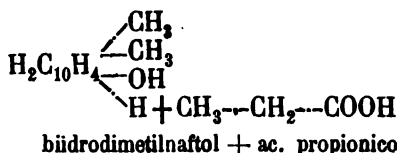
causa deve anche attribuirsi la formazione del dimetilnaftol nella fusione dell'acido santonosò con idrato baritico.

I risultati descritti in questa mia memoria e quelli precedentemente pubblicati insieme a G. Carnelutti si possono interpretare considerando l'acido santonosò come un derivato tetrasostituito della tetraidronaftalina ( $H_4C_{10}H_8$ ).

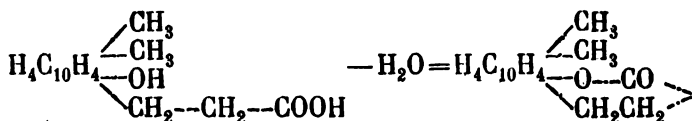
I gruppi sostituenti sarebbero due metili nel posto dei due bromi della dibromonaftalina fondente ad  $81^\circ$ ; un ossidrilile nel posto (1), che ha nel dimetilnaftol ed un residuo dell'acido propionico. Ciò che si esprime colla seguente formula:



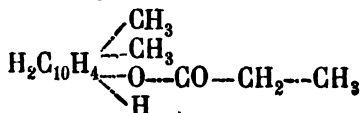
Potrebbe dunque dirsi acido *tetraidrodimetilossinaftilpropionico*. Col riscaldamento due dei 4 atomi dell'idrogeno aggiunti si impiegherebbero a distaccare il residuo dell'acido propionico formando:



La sostanza resinosa che si formerebbe per l'eliminazione di una molecola d'acqua sarebbe un'anidride interna nella quale il residuo dell'acido propionico avendo perduto l'ossidrilile acido si sarebbe attaccato all'ossigeno fenico come negli eteri dei fenoli ciò che è indicato dalla seguente equazione:



In questa anidride per l'azione del calore due dei 4 atomi di idrogeno aggiunti distaccerebbero il residuo dell'acido propionico dal nucleo naftolico lasciandolo attaccato per l'ossigeno come radicale acido e formando così l'etere propionico del biidrodimetilnaftol, rappresentato dalla seguente formula:



(1) Non ancor determinato.

Potrebbe anche ammettersi che nell'acido santonosio non preesistano tutti e due gli anelli della naftalina ma che l'uno si formi coll'azione del calore. Il fatto osservato da me e da Carnelutti della formazione di un dimetilbenzol nella scomposizione dell'acido santonosio darebbe qualche appoggio a questa ipotesi. Gli ulteriori studi che continuo sull'acido santonosio e i suoi derivati daranno nuovi argomenti per scoprire definitivamente la costituzione dell'acido santonosio e del suo isomero.

---

**Studi sui composti della serie del pirrolo.**

**Azione dell'idrogeno nascente sul pirrolo.**

**Quarta memoria di G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT.**

---

Alcuni mesi fa abbiamo accennato in una nota preliminare alla possibilità di trasformare il pirrolo in un alcaloide contenente due atomi di più di idrogeno. Nella presente memoria diamo la descrizione del nuovo composto.

Il pirrolo estratto dall'olio animale bolle a  $130^{\circ}$ - $131^{\circ}$  (1) (tutta la colonna nel vapore) a 761 mm.

Noi abbiamo fatto agire sul pirrolo, l'idrogeno che si svolge dall'acido acetico colla polvere di zinco. Il rendimento è però poco soddisfacente, perchè si forma sempre molta ammoniaca ed una parte del pirrolo viene trasformata in materie resinose. Anche variando le proporzioni delle tre sostanze messe a reagire insieme, e la durata della riduzione, non abbiamo potuto ottenere un notevole miglioramento. È da notarsi ancora che alle volte il rendimento della base dipende da cause che noi finora non abbiamo potuto scoprire: certo vi influisce la concentrazione dell'acido adoperato e la durata dell'operazione. In generale si può dire che colla concentrazione del liquido e la durata della riduzione aumenta la resinificazione e la quantità di ammoniaca che si produce, però anche adoperando un acido molto diluito il rendimento è cattivo, perchè la maggior parte

(1) Nei trattati di chimica si trova segnato a  $133^{\circ}$  per il punto d'ebollizione del pirrolo. Weidel assieme ad uno di noi trovò  $126^{\circ},2$  (temperatura non corretta) a 746,5 m. (Berl. Ber. XIII, 71).

del pirrolo, rimanendo inalterata, si resinifica durante l'ebollizione. La riduzione del pirrolo è un'operazione molto delicata che ha bisogno d'essere ancora studiata prima di giungere a trovare un metodo per ottenere abbondanti quantità di alcaloide.

La via da noi seguita finora, che in media dà un rendimento di 20 % della quantità del pirrolo impiegato, tenendo conto del pirrolo che resta inalterato e che si può riottenere, è la seguente: Si riscaldano debolmente, in modo però da mantenere sempre un visibile sviluppo d'idrogeno, in una serie di palloni muniti d'un apparecchio a ricadere, 20 gr. di pirrolo, con 400 gr. d'acido acetico, della densità 1,06 e 20 gr. di polvere di zinco, e si aggiungono ancora in intervalli di circa 8 ore altri 20 e poi altri 10 gr. di polvere di zinco. Il liquido che da principio è scolorato diviene sempre più giallo fino che alla fine dell'operazione—dopo 24 ore circa di ebollizione — esso è di un giallo ranciato carico. Per raffreddamento, o per meglio dire, quando cessa lo sviluppo d'idrogeno, il liquido diventa verde, e mantiene questo colore anche se lo si riscalda fino all'ebollizione; il coloramento verde sparisce ed il liquido riprende subito il suo colore giallo se lo si riscalda in presenza di polvere di zinco.

Dopo 24 ore il contenuto dei palloni è quasi tutto solido per l'acetato di zinco che si separa. Per allontanare l'eccesso dell'acido acetico ed il pirrolo rimasto inalterato, è conveniente di distillare la parte liquida a pressione ridotta e a b. m.; il residuo è una massa solida grigia e verde che racchiude in sé l'eccesso della polvere di zinco. Il distillato è scolorato, diviene però in breve verdastro e poi bruno. Si può facilmente riavere da quest'ultimo il pirrolo rimasto inalterato, saturando con potassa o soda ed estraendo con etere. Si riottiene così circa 40 % del pirrolo impiegato; si può anche, sebbene con minore vantaggio, rimettere a bollire il distillato con nuove quantità di polvere di zinco.

Il residuo solido rimasto indietro si scioglie facilmente nell'acqua, e la soluzione verde, che ricorda pel suo colore le soluzioni di ossido di cromo, viene separata per decantazione dall'eccesso di zinco. La soluzione che è limpida da principio diviene torbida con lo stare esposta all'aria e prende un colore bruno; trattandola con acido cloridrico si ottiene un precipitato biancastro che per ebollizione si trasforma in una resina simile al rosso di pirrolo. Il precipitato biancastro quando è secco forma una polvere grigio-violetta che facilmente si altera all'aria diventando bruna, e che contiene zinco. Anche il residuo insolubile nell'acqua non è formato solamente

dall' eccesso di polvere di zinco inalterata , ma contiene pure una materia resinosa solubile nell'alcool.

Queste sostanze resinose, che somigliano al rosso di pirrolo e che probabilmente si formano, sebbene meno copiosamente, riscaldando il pirrolo solo con acido acetico , si prestano poco ad essere studiate, massima in causa dalla loro grande alterabilità. Il liquido verde venne perciò, senza tener conto di queste materie, trattato in conveniente diluizione con acido solfidrico per liberarlo dallo zinco, ed il liquido filtrato dal solfuro di zinco, svaporato con aggiunta di acido cloridrico fino a secchezza. Si riprende il residuo bruno e resinoso con acqua e si distilla aggiungendo un eccesso di potassa in una corrente di vapor acqueo. Durante la distillazione si sviluppano grandi quantità di ammoniaca. Il distillato venne saturato con un eccesso di acido cloridrico e portato a secco per distruggere le ultime tracce di pirrolo, indi il residuo sciolto in poca acqua trattato con un forte eccesso di potassa solida e distillato nuovamente, raccogliendo separatamente le prime porzioni che contengono quasi tutto l'alcaloide. Trattando questo liquido con potassa solida si separa un olio mentre si sprigionano nuove quantità di gas ammoniac che vi erano disciolte. L'olio separato dall'acqua e seccato per ebollizione con potassa solida fusa di fresco , passa quasi completamente fra 90 e 91°. Il nuovo alcaloide è solubilissimo nell' acqua , che assorbe anche dall'aria; assorbe inoltre l'acido carbonico formando un composto solido, che però diviene liquido nuovamente per deliquescenza.

Non ci è stato possibile di ottenere numeri esatti analizzando la base libera, anche dopo averla ripetutamente distillata sulla potassa fusa, e ciò probabilmente perchè è molto difficile di allontanare le ultime tracce di ammoniaca che essa contiene fino dalla sua preparazione e che vi rimangono disciolte , causa il suo poco elevato punto di ebollizione.—Ci siamo perciò risolti di preparare il cloridrato facendo passare una corrente di acido cloridrico secco in una soluzione della base in etere anidro. Si ottiene subito un precipitato bianco polveroso, che si separa dall'etere per filtrazione e che si fa cristallizzare dall'alcool assoluto , dopo averlo seccato nel vuoto. Il cloridrato del nuovo alcaloide è deliquescente, si scioglie facilmente nell'alcool bollente dal quale si separa per raffreddamento in forma di prismi appiattiti. Il composto cristallizzato dall'alcool venne ridisciolto a freddo in una maggior quantità di questo solvente ed indi precipitato frazionatamente con etere anidro. Le ultime frazioni diedero all'analisi i seguenti numeri. Le analisi sono fatte col cloridrato seccato nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante.

I. gr. 0,3522 di materia diedero gr. 0,5907 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2534 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,7569 di materia dettero gr. 1,2695 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,5249 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti :

	trovato		calcolato per	
	I	II	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NHCl}$	e $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCl}$
C	45,74	45,79	45,50	44,65
H	7,99	7,74	6,58	9,30

Il cloridrato fonde a  $173^\circ$ - $174^\circ$ . L'alcaloide riottenuto dalle ultime frazioni analizzate del cloridrato, precipitato con etere dalla soluzione alcoolica, bolle costantemente a  $90^\circ$ - $94^\circ$  a 750,5 mm. (colonna tutta nel vapore).

Dalle analisi del cloridrato risulta che la nuova base ha la formula : «  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ . »

Essa è dunque un pirrolo biidrogenato; composto che noi chiameremo « *Pirrolina* » per accennare così alle sue proprietà tanto diverse da quelle del pirrolo, ciò che non sarebbe egualmente e sufficientemente espresso dal nome diidropirrolo.

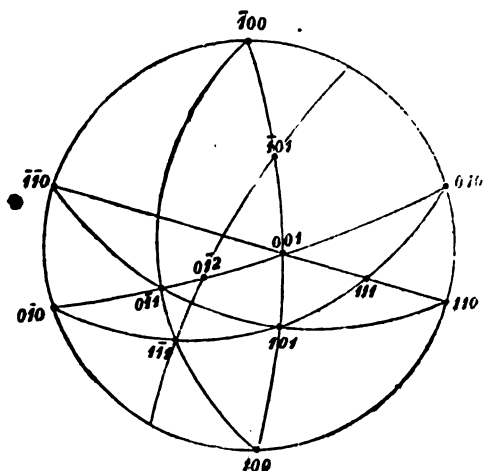
*Il cloroplatinato di pirrolina*  $[(\text{C}_4\text{H}_7\text{NHCl})_2.\text{PtCl}_4]$  si ottiene trattando la soluzione del cloridrato acidificato con acido cloridrico, con cloruro di platino, in forma di un precipitato cristallino giallo ranciato. Esso è poco solubile nell'acqua fredda, si scioglie facilmente nell'acqua bollente e si separa subito per raffreddamento in grossi cristalli. Trattando una soluzione molto diluita del cloridrato con cloruro di platino si ottengono dopo qualche tempo dei cristalli bene sviluppati che furono studiati cristallograficamente dall'ingegnere signor G. La Valle, il quale ebbe la gentilezza di comunicarci quanto segue :



• Sistema cristallino: Triclino.

• Costanti:  $a : b : c = 1,65804 : 1 : 1,58370$

Fig. 1<sup>a</sup>



•  $\alpha = 73^\circ 23'$      $\xi = 72^\circ 14' 36''$

•  $\beta = 86^\circ 3'$      $\eta = 99^\circ 8' 68''$

•  $\gamma = 105^\circ 46' 26''$      $\zeta = 108^\circ 30' 16''$

• Forme osservate: (001), (100),

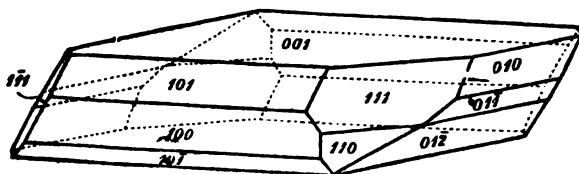
• (010), (101), ( $\bar{1}01$ ), ( $0\bar{1}1$ ),

• ( $0\bar{1}2$ ), (110), (111), ( $\bar{1}\bar{1}1$ )

• (Fig. 1.)

• Combinazioni: idem (Fig. 2).

Fig. 2<sup>a</sup>



Angoli	Misurati	Calcolati
010 : 001	73° 25'	—
001 : $0\bar{1}2$	45° 43'	45° 47'
$0\bar{1}2$ : 011	25° 50'	25° 35
011 : $0\bar{1}0$	35° 4'	35° 15'
100 : 101	44° 22'	—
101 : 001	41° 41'	—
001 : $\bar{1}01$	45° 30'	45° 26'
$\bar{1}01$ : $\bar{1}00$	48° 36'	48° 31'
010 : 111	40° 23'	40° 31'
111 : 101	48° 23'	—
101 : $\bar{1}\bar{1}1$	49° 42'	49° 39'
$\bar{1}\bar{1}1$ : $0\bar{1}0$	41° 28'	41° 27'
110 : 111	26° 57' ?	25° 32
111 : 001	45° 39'	—

• Sfaldatura difficile (100).

- Colore giallo miele.
- Dicroismo mediocre.

• La estrema piccolezza dei cristalli, avendo i misurabili la lunghezza di poco più di un millimetro e lo spessore di meno di mezzo millimetro, non ha permesso le osservazioni ottiche.

• In quanto all'abito dei cristalli, essi si presentano costantemente allungati secondo l'asse delle  $y$ , ed appiattiti secondo l'asse delle  $z$ . Il pinacoide (001) è la faccia più sviluppata ».

Il cloroplatinato di pirrolina cristallizza senz'acqua di cristallizzazione e l'analisi del sale seccato nel vuoto sull'acido solforico diede i seguenti numeri :

I. gr. 0,8640 di sostanza diedero gr. 0,1313 di platino.

II. gr. 0,4759 di materia diedero gr. 0,3036 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1342 di  $\text{OH}_2$ .

	trovato		calcolato per
	I	II	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$
Pt	35,79	—	35,82
C	—	17,40	17,45
H	—	3,13	2,91

Le seguenti reazioni dimostrano che la pirrolina è una amina secondaria.

#### *Azione del joduro di metile sulla pirrolina*

Noi abbiamo impiegato per queste esperienze la base riottenuta dal cloridrato analizzato.

Il joduro di metile agisce molto violentemente sul nuovo alcaloide; si fa perciò gocciolare un eccesso di joduro di metile in una soluzione di pirrolina in alcool metilico in un apparecchio a ricadere, munito di una piccola colonna di mercurio. Il liquido si riscalda fino all'ebollizione, per rendere completa la reazione si riscalda in ultimo per qualche tempo a b. m. Si distilla l'alcool metilico e l'eccesso di joduro di metile, ed il residuo solido viene fatto cristallizzare dall'alcool assoluto bollente. Per raffreddamento si separano bellissime squame incolori, di splendore madreperlaceo, che fatte cristallizzare ancora due o tre volte dall'alcool bollente e seccate nel vuoto diedero analizzate, numeri che corrispondono colla formola *del joduro di dimetilpirrolilammonio*.

gr. 0,3565 di materia dettero 0,4221 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1847 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{H}_6\text{NCH}_3\cdot\text{CH}_3\text{I}$
C	32,28	32,00
H	5,75	5,33

Questo composto ha tutte le proprietà caratteristiche dei ioduri degli ammoni-composti; la sua soluzione acquosa non viene scomposta dalla potassa, anzi questa separa dall'acqua il ioduro inalterato. È molto solubile nell'acqua, solubile pure nell'alcool bollente, ma quasi insolubile nell'alcool freddo. Fonde scomponendosi verso  $286^{\circ}$ .

Trattato col cloruro argentario, precipitato di fresco, in soluzione acquosa si ottiene il cloruro corrispondente che è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. La soluzione acquosa del cloruro di dimetilpirrolilammonio non dà un precipitato col cloruro di platino anche se è concentrata, però se ne ottiene subito uno, in forma d'una polvere giallogliara, aggiungendovi un poco d'alcool. Lasciando stare la soluzione per qualche giorno, il precipitato polveroso si trasforma in lunghi e grossi aghi giallo-ranciati che sono il cloroplatinato con acqua di cristallizzazione. Le determinazioni di acqua fatte col sale proveniente da diverse preparazioni, diedero, determinando l'acqua nei cristalli seccati prima sul cloruro di calcio e poi nel vuoto sull'acido solforico e a  $105^{\circ}$ , numeri diversi, di guisa che noi non possiamo decidere con quante molecole d'acqua cristallizzi questo sale; le analisi fatte colla sostanza seccata a  $105^{\circ}$  fino a peso costante, diedero i seguenti numeri.

I. gr. 0,1728 di materia dettero gr. 0,0556 di Pt.

II. gr. 0,4665 di materia dettero gr. 0,4092 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1705 di  $\text{OH}_2$

	trovato		calcolato per la formola
	I	II	$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$
Pt	32,17	—	32,51
C	—	23,92	23,76
H	—	4,04	3,92

Trattando la soluzione del ioduro del dimetilpirrolilammonio con ossido d'argento si ottiene una soluzione senza odore, fortemente alcalina che si può svaporare quasi fino a secchezza senza che si scomponga; distillando il residuo, il liquido diventa bruno e comincia a scomporsi emettendo vapori d'un alcaloide che si condensano in un liquido incolore o lievemente giallo, poco solubile nell'acqua e d'un odore penetrante, pungente, che somiglia a quello degli isonitrili. Esso si scioglie nell'acido cloridrico, formando una soluzione colorata in giallo. Una simile scomposizione avviene distillando direttamente il ioduro con potassa solida. Questo comportamento dell'ossidrato e del ioduro di dimetilpirrolilammonio, ricorda quello del

ioduro e dell'ossidrato del metilpiridilammonio studiato recentemente da Hofmann (1).

Le soluzioni madri dalle quali si ottennero i cristalli descritti contengono ancora un altro sale più solubile nell'alcool, che si ottiene in forma di aghi o prismi svaporandole fino a secchezza. Il residuo venne sciolto nell'acqua e la soluzione distillata con potassa. Si ottiene un liquido dal quale mediante la potassa solida si separa un olio, che dopo essere stato seccato distilla fra 87° e 91°. Trasformato in cloridrato e trattato frazionatamente con cloruro di platino, le singole frazioni analizzate, diedero numeri che dimostrano che il liquido è formato quasi esclusivamente di pirrolina inalterata.

I. Frazione: gr. 0,4626 di materia diedero gr. 0,1645 di platino.

II. Frazione: gr. 0,1600 di sostanza diedero gr. 0,0566 di platino.

	trovato		calcolato per
	I	II	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NHCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> e (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NHCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt	35,36	35,37	35,82                      34,08

L'azione del ioduro di metile sulla pirrolina avviene dunque principalmente secondo la seguente equazione :



### *Nitrosopirrolina.*

Per ottenere il nitrosocomposto dell'alcaloide noi abbiamo trattato una soluzione di pirrolina in acido solforico diluito colla quantità calcolata di nitrito potassico.

Si fa bollire fino che tutta l'anidride nitrosa è allontanata e si estrae il liquido con etere. Si può anche saturare con potassa prima di agitare con etere, nel qual caso tutta la parte della base rimasta inalterata viene estratta assieme al nitrosocomposto.

Il residuo eterico è un olio giallognolo che non si può distillare a pressione ordinaria perchè si scompone totalmente. Distillando a pressione ridotta, passa un olio che si solidifica per raffreddamento in una massa di cristalli incolori o tinti lievemente in giallo.

Per purificare il nitrosocomposto così ottenuto, lo si sprema fra carta da filtro e lo si fa cristallizzare dall'etere petrolico nel quale è abbastanza solubile a caldo, ma poco a freddo. Si separa da questo solvente in forma di aghi senza colore fondenti a 37-38°.

La nitrosopirrolina dà con fenolo ed acido solforico la reazione

(1) Berl. Ber. XIV, 1498.

caratteristica delle nitrosamine; è solubilissima nell'acqua, alcool ed etere ed ha un debole odore aromatico, che si rende più manifesto riscaldandola lievemente, riscaldata bruscamente si scompone con leggera deflagrazione, lasciando indietro un'aureola di carbone.

L'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,8004 di sostanza diedero gr. 0,5354 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1658 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{H}_6\text{N.NO}$
C.	48,61	48,98
H	6,13	6,12

Il comportamento della pirrolina verso il ioduro di metile e l'acido nitroso dimostra che essa è una base secondaria della formola:



Lo studio dei composti idrogenati dei derivati del pirrolo ci occupa presentemente.

Roma. Istituto Chimico.

### **Studi sui composti della serie del pirrolo. I derivati della pirocolla.**

**Quinta memoria di G. L. CIAMICIAN e P. SILBER.**

#### **I. AZIONE DEL BROMO SULLA PIROCOLLA.**

Facendo agire il bromo sulla pirocolla in soluzione di acido acetico glaciale in tubi chiusi, si ottiene oltre a piccole quantità d'una sostanza insolubile nell'acido acetico un miscuglio di *mono-bromo* e *bibromopirocolla* (1).

Queste sostanze insolubili nell'acido acetico glaciale si ottengono in grande quantità facendo agire direttamente il bromo sulla pirocolla.

(1) Vedi Ciamician e Danesi Memorie della classe di scienze fis. mat. e nat. della R. Accademia dei Lincei, III serie: vol. XII, 1882 e Gazz. ch. t. XII, p. 28.

Per ottenere questa nuova sostanza abbiamo riscaldato la pirocolla (3 gr. per volta) con un eccesso di bromo in tubi chiusi. Trattando la pirocolla con bromo, la reazione incomincia già a temperatura ordinaria ed è accompagnata da uno sviluppo di acido bromidrico; quando questo è quasi cessato si chiudono i tubi e si riscaldano per alcune ore a b. m. Nell'aprire i tubi si svolge moltissimo acido bromidrico; si riscaldano perciò i tubi aperti ancora un poco a b.m. per scacciare l'acido bromidrico ed il bromo eccessivo, ottenendo così una polvere gialla che è quasi completamente insolubile in tutti i solventi ordinari.

Per purificare questa sostanza l'abbiamo fatta bollire ripetutamente con acido acetico glaciale a fine di togliere tutto ciò che vi era di solubile in questo solvente. Di fatti mentre in principio il filtrato è colorato intensamente in giallo, dopo aver ripetuto diverse volte questo trattamento l'acido acetico finisce col restare perfettamente scolorato.

La sostanza così depurata è una polvere d'un colore giallo chiaro, apparentemente amorfa, che però non è ancora sufficientemente pura; l'analisi seguente dimostra che essa si avvicina nella sua composizione ad una

*« Tetrabromopirocolla »*

La formola  $C_{10}Br_4H_2N_2O_2$  richiede 63,74 % di bromo, trovato 65,16 % Br.

Noi abbiamo tentato di purificarla per mezzo della sublimazione, ma questo tentativo fallì perchè la sostanza si scompone con sviluppo d'acido bromidrico. Si riesce però ad ottenere una tetrabromopirocolla abbastanza pura, facendola cristallizzare dall'acido acetico glaciale, bollente sotto pressione. Noi abbiamo riscaldato una piccola quantità di sostanza (0,4 gr.) con molto acido acetico glaciale a 130°, in tubi chiusi, per 8 ore. L'acido acetico si colora in giallo, e una buona parte della polvere amorfa si trasforma in piccoli aghi gialli. Ripetendo l'operazione una seconda volta con una nuova quantità d'acido acetico glaciale la trasformazione era quasi completa e la seguente analisi dimostra che la sostanza così ottenuta era tetrabromopirocolla quasi pura.

gr. 0,1950 di sostanza diedero gr. 0,2950 di AgBr.

In 100 parti

trovato	calcolato per $C_{10}H_2Br_4N_2O_2$
Br 64,36	63,74

La tetrabromopirocolla forma piccoli aghetti gialli; è insolubile

in alcool, etere, toluene, cloroformio, e non si scioglie che in piccolissime tracce nell'acido acetico glaciale bollente. Riscaldato a  $250^{\circ}$  incomincia a scomporsi senza avere un punto di fusione.

Essendo il metodo di purificazione della tetrabromopirocolla, ora descritto, molto lungo non potendosi purificare che piccolissime quantità di materia per volta, ci siamo serviti direttamente del composto bollito ripetutamente con acido acetico glaciale per tentare di ottenere l'*acido bibromocarbopirrollico* corrispondente.

Si fa bollire la tetrabromopirocolla con potassa fino che si scioglie completamente. Il liquido raffreddato viene acidificato con acido solforico diluito ed agitato con etere.

Per purificare l'acido ottenuto, lo si scioglie in ammoniaca e si tratta la soluzione concentrata un poco a b. m., con cloruro baritico. Si forma un precipitato bianco che si fa cristallizzare più volte dall'acqua bollente, dalla quale si separa per raffreddamento in pagliette splendide. Dal sale baritico abbiamo riottenuto l'acido con acido solforico ed agitando con etere.

Il residuo eterico fu fatto cristallizzare ripetutamente dall'acqua bollente nella quale è abbastanza solubile, si separa completamente per raffreddamento in forma di tavolette leggermente colorate in giallo, che sono facilmente solubili nell'alcool e nell'etere. L'acido, come pure il suo sale baritico non perdono di peso, seccandoli a  $100^{\circ}$ ; riscaldati a  $105^{\circ}$  si scompongono.

Dalle analisi del sale baritico e dell'acido libero, risulta che molto probabilmente si tratta d'un acido bibromocarbopirrollico, abbenchè i numeri non sieno sufficientemente concordanti colla teoria, e ciò di certo in seguito alla difficoltà di ottenere pura la tetrabromopirocolla in causa della sua insolubilità.

## II. PERCLORURO DI PERCLOROPIROCOLLA ( $C_{10}Cl_6(Cl_8)N_2O_2$ )

Nella memoria già accennata furono descritte tre sostanze, che si ottengono dalla pirocolla per azione del pentacloruro di fosforo a temperatura elevata. Una di queste sostanze ha la formola  $C_{10}Cl_6N_2O_2$  e fu chiamata *percloropirocolla*, le due altre hanno le formole  $C_{10}H_{10}N_2O$  e  $C_5Cl_7NO$ . Quest'ultimo corpo la cui formola  $C_5Cl_7NO$  non è che l'espressione più semplice della sua composizione, attirò già allora l'attenzione degli autori avendo esso la singolare proprietà di svolgere ammoniaca per ebollizione con potassa, trasformandosi in un acido privo d'azoto. Questo comportamento tanto diverso da quello di tutti gli altri derivati della pirocolla fece na-

scere allora negli autori, il dubbio, che il composto  $C_5Cl_7NO$  non fosse più un derivato del pirrolo nel senso stretto della parola.

Le ricerche che pubblichiamo ora ci sembrano atte a dissipare una tale incertezza e noi crediamo che questa sostanza sia una percloropirocolla con 8 atomi di cloro addizionati, che abbia in analogia con tutti gli altri derivati alogenati della pirocolla la doppia formula «  $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$  », e che debba dunque riguardarsi come un

« *Octocloruro* » o « *Percloruro di percloropirocolla* [ $C_{10}Cl_8(Cl_6)N_2O_2$ ].

Prima di descrivere la reazione che ci condusse a questo risultato vogliamo fare alcune osservazioni sul modo di preparare questa sostanza. Per procurarci le necessarie quantità di materia, abbiamo preparato la percloropirocolla seguendo il metodo già noto, vogliamo aggiungere soltanto, che da 10 gr. di pirocolla si ottengono 13 gr. di percloropirocolla pura, e che spesso il corpo della formula  $C_{10}Cl_{10}N_2O$ , si forma in quantità molto più piccole di quelle accennate nella memoria citata. Da 10 gr. di percloropirocolla si ottengono poi, riscaldandola di nuovo con pentacloruro di fosforo, 6,5 gr. di percloruro di percloropirocolla, riottenendo circa 2 gr. di percloropirocolla rimasta inalterata. Noi abbiamo inoltre osservato che in questa operazione si formano spesso assieme al percloruro di percloropirocolla, piccole quantità del composto  $C_{10}Cl_{10}N_2O$ , dal quale però si separano facilmente nel seguente modo. Si scioglie il miscuglio, già purificato (1) per cristallizzazione dall'acido acetico glaciale bollente, a freddo nell'etere e si lascia svaporare spontaneamente la soluzione in un cristallizzatore a fondo piatto. Si ottengono così i grossi cristalli cuboidi del percloruro di percloropirocolla che si sepa-

(1) L'alcool che serve nella preparazione del percloruro di percloropirocolla a lavare il prodotto greggio, contiene un poco di una materia oleosa che volevamo studiare possedendo una certa quantità di questo prodotto. A tale uopo abbiamo distillato la più parte dell'alcool a b. m. e trattato il liquido distillato con acqua. Si formò una emulsione della quale si separarono alcune gocce di un olio pesante. Il residuo della distillazione depose per raffreddamento dei cristalli che furono ben tosto riconosciuti per cloruro ammonico. Il liquido separato dai cristalli venne distillato con vapor acqueo, e l'olio che passò fu separato dall'acqua e riunito a quello ricavato dai distillati alcoolici. Questa materia è un olio giallo, più pesante dell'acqua, ed ha un odore pungente che ricorda quello della canfora. Sottoposto alla distillazione esso si è scomposto quasi completamente con sviluppo d'acido cloridrico, e ciò ci ha impedito di continuare questa ricerca.



rano molto facilmente, meccanicamente, dai prismi appiattiti del composto  $C_{10}Cl_{10}N_2O$ . I cristalli piccoli che si lasciano indietro, si possono separare per ripetute sublimazioni, perchè il percloruro sublima molto facilmente ad una temperatura di poco più di  $100^\circ$ , mentre l'altra sostanza non si volatilizza che a temperatura molto più elevata.

#### I. AZIONE DELL'IDROGENO NASCENTE SUL PERCLORURO DI PERCLOROPIROCOLLA

Per potere scoprire la costituzione di questo corpo abbiamo tentato di eliminare il cloro, almeno parzialmente, evitando però di farne uscire l'azoto. Siccome l'esperienze precedenti avevano dimostrato che la presenza di un alcali basta ad eliminarlo in forma di ammoniacca, ci siamo risolti a studiare l'azione dell'idrogeno nascente in soluzione acida.

Si scioglie a caldo in una storta tubulata con turacciolo smerigliato, e munita d'un refrigerante ascendente, il percloruro di percloropirocolla nella quantità necessaria di acido acetico glaciale, si aggiunge tanta acqua fino che la sostanza incomincia a precipitare, e si introduce una quantità corrispondente di polvere di zinco. Incomincia subito una viva reazione che si manifesta con un forte svilpupo di gaz. Oltre all'eccesso dell'idrogeno si svolgono pure grandi quantità di acido carbonico. Quando cessa la reazione spontanea, si continua a mantenere, con debole riscaldamento, il liquido in ebollizione per circa 3 ore. Ad operazione terminata si diluisce il contenuto della storta con acqua e si distilla in una corrente di vapore. Passa un olio che si solidifica formando una massa bianca e cristallina, che ostruisce facilmente il refrigerante. La nuova sostanza viene separata dal liquido acquoso per filtrazione e lavata con acqua; il filtrato, che contiene oltre all'acido acetico ancora notevoli quantità della sostanza solida, viene distillato una seconda volta con vapor acqueo. Si ottengono così da 6 gr. di percloruro, circa 2 gr. del nuovo corpo, che si purifica facilmente dopo averlo seccato nel vuoto sul cloruro di calcio, facendolo cristallizzare un paio di volte dall'etere petrolico bollente. Per raffreddamento si ottengono laminette senza colore, che seccate nel vuoto sul cloruro di calcio diedero all'analisi i seguenti numeri:

I. gr. 0,3220 di sostanza diedero gr. 0,2790 di  $CO_2$  e gr. 0,0270 di  $OH_2$ .

II. gr. 0,1600 di sostanza dettero gr. 0,4460 di  $AgCl$ .

III. gr. 0,2455 di sostanza svolsero 14,5 c.c. di azoto misurato a 9° e 767 mm.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_4Cl_4HN$
	I	II	III	
C	23,63	—	—	23,41
H	0,98	—	—	0,49
Cl	—	69,94	—	69,27
N	—	—	7,41	68,2
	<hr/> 100,64			<hr/> 100,00

Dall'analisi risulta che il composto ottenuto dal percloruro di percloropirocolla per azione dello zinco ed acido acetico, ha la formola del .

« *Tetrachloropirrololo* » [ $C_4Cl_4NH$ ],

e noi crediamo che per le sue proprietà esso debba esser riguardato come tale.

Fonde a 110° scomponendosi, è molto solubile nell'alcool e nell'etere, poco nell'acqua. Il miglior solvente per ottenerlo cristallizzato è l'etere petrolico, nel quale si scioglie facilmente a caldo, e si separa per raffreddamento in pagliette o laminette lunghe alle volte qualche centimetro, d'uno splendore setaceo.

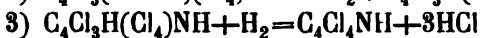
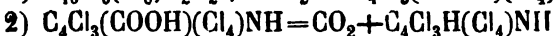
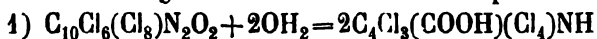
Il tetrachloropirrololo è molto volatile ed ha un odore caratteristico, che è simile a quello del vapore del tetraiodopirrololo, e massima a quello della soluzione acquosa bollente dell'acido trichlorocarbopirrollico; ricorda pure l'odore del tribromofenol. Il tetrachloropirrololo è oltremodo alterabile, dopo poco tempo diventa grigio-bruno ed in pochi giorni si trasforma in una massa nera carbonizzata esso si comporta come un debole acido, la sua soluzione in acqua od in alcool diluito arrossa debolmente la carta di tornasole; si scioglie nei carbonati e negli idrati alcalini e precipita inalterato per aggiunta di un acido. Sciolto nell'ammoniaca dà col nitrato argenteo un precipitato bianco.

Resiste all'azione dell'acido cloridrico bollente senza alterarsi, né sciogliersi, viene però completamente ossidato dall'acido nitrico. Il tetrachloropirrololo dà coll'acido solforico concentrato una reazione caratteristica, che può servire a scoprirne le più piccole tracce. Esso si scioglie in quest'acido, per lieve riscaldamento, formando una soluzione d'un colore rosso bruno intenso, aggiungendo alcune gocce d'acqua si ottiene un bel coloramento violetto, un eccesso d'acqua

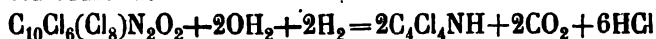
produce invece un precipitato (o colorazione) verde, che si scioglie nella potassa con un coloramento giallo-ranciato intenso.

Il tetracloropirrolo resiste all'azione dell'amalgama di sodio e della potassa bollente e polvere di zinco.

La formazione di tetracloropirrolo dal composto  $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$  ci fa credere che il detto corpo sia ancora un derivato del pirrolo, e ci induce a riguardarlo come un percloruro di percloropirocolla. Si può supporre a nostro avviso, che nella reazione descritta, in una prima fase del processo, per azione dell'acido acetico acquoso avvenga la trasformazione del percloruro di percloropirocolla in acido trichlorocarbopirrolico tetracclorurato  $(C_4Cl_3(COOH)(Cl_4)NH)$ , e che questo corpo si scinda subito in anidride carbonica ed in tetraccloruro di trichloropirrolo  $(C_4Cl_3H(Cl_4)NH)$ , il quale a sua volta viene trasformato dall'idrogeno nascente in tetraccloropirrolo:



oppure riassumendo:



## 2) AZIONE DELL'ACQUA SUL PERCLORURO DI PERCLOROPIROGOLLA.

Abbiamo già accennato più sopra, che facendo bollire questo composto con potassa, si svolge ammoniacca, e si forma un acido deliquescente. Noi abbiamo studiato l'azione dell'acqua a temperatura elevata in tubi chiusi, e su questo argomento abbiamo fatto nello scorso febbraio, una comunicazione preliminare a questa Accademia.

Il percloruro di percloropirocolla riscaldato con acqua in tubi chiusi ad una temperatura di circa  $130^\circ$  si scompone in ammoniacca, acido carbonico e cloridrato, ed in una materia che non contiene più azoto, la quale è

*« l'acido  $\alpha$ -biclوروacrilico »*

ottenuta da Bennet e Hill (1) dall'acido mucoclorico.

Riscaldando 4 gr. del composto  $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$  con circa 20 gr. di acqua per 6 o 7 ore, in tubi chiusi a  $130^\circ$ , si ottiene una soluzione perfettamente scolorata. Nell'aprire i tubi si svolge un gas, che fu ben tosto riconosciuto per acido carbonico. Il liquido, trattato ripetutamente con etere cede a questo l'acido  $\alpha$ -biclوروacrilico mentre

(1) Berl. Ber. XII, 655.

la soluzione acquosa contiene ancora acido cloridrico libero, cloruro ammonico ed alcune tracce di materia organica che abbiamo trascurate.

L'acido che si ottiene per svaporamento dell'estratto etereo, e che si fa cristallizzare una o due volte dall'acqua, ha la composizione e tutte le proprietà dell'acido  $\alpha$  bichloroacrilico descritto da Bennett e Hill. Esso forma dei piccoli prismi che sono facilmente solubili nell'acqua, nell'etere e nell'alcool mentre si sciolgono più difficilmente nel benzolo e nel solfuro di carbonio freddi. Esso fonde, conformemente a ciò che dissero gli autori già citati, a  $85^{\circ}$ - $86^{\circ}$ .

I. gr. 0,3345 di materia diedero gr. 0,3160 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0490 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,1565 di sostanza dettero gr. 0,3170 di  $\text{AgCl}$ .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola
	I	II	$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_2$
C	25,77	—	25,53
H	1,61	—	1,42
Cl	—	50,09	50,35

Anche i sali baritici ed argentici dell'acido da noi ottenuto hanno precisamente le proprietà descritte dai due autori inglesi.

*Il sale baritico* cristallizza in scagliette con una molecola d'acqua, che perde sotto i  $100^{\circ}$ .

gr. 0,3760 di materia disseccata sull'acido solforico perdettero a  $100^{\circ}$  gr. 0,0150 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	3,99	4,14

gr. 0,3555 di sale baritico deacquificato a  $100^{\circ}$  dettero gr. 0,1995 di  $\text{BaSO}_4$ .

	trovato	calcolato per $(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$
Ba	32,99	32,85

*Il sale argentico* si ottiene facilmente, precipitando la soluzione acquosa dell'acido col nitrato d'argento, in forma di lunghi aghi finissimi, che si possono far cristallizzare dall'acqua bollente senza che subiscano alterazione alcuna.

	trovato	calcolato per $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{HO}_2\text{Ag}$
Ag	43,22	43,55

La trasformazione del percloruro di perloropirocolla in acido  $\alpha$  bichloroacrilico per azione dell'acqua, può essere rappresentata dalla seguente equazione:



### 3. AZIONE DELL'ACIDO ACETICO DILUITO SUL PERCLORURO DI PERCLOROPIROCOLLA.

La reazione ora descritta rappresenta una scomposizione troppo profonda, della pirocolla ed in seconda linea dell'acido carbopirrollico, da poter bastare da se sola a delle considerazioni teoretiche, abbenchè la formazione di un acido che si ottiene in modo simile dall'acido piromucico, sia un fatto degno di speciale considerazione.

Noi abbiamo studiato perciò i prodotti che si ottengono con una reazione più moderata, impiegando, cioè invece dell'acqua a  $130^\circ$ , una soluzione bollente d'acido acetico diluito.

Si riscaldano in una storta nel modo già indicato prima, 5 gr. di percloruro di percloropirocolla per volta, sciolti nella quantità necessaria di acido acetico glaciale, aggiungendo tanta acqua, fino che nella soluzione acetica bollente incomincia a prodursi un precipitato. Dopo poco tempo si nota un abbondante sviluppo di anidride carbonica, al quale tien dietro, quando il primo è quasi cessato, uno sviluppo di acido cloridrico. Dopo circa 4 ore di ebollizione, il cessare dello svolgimento di acido cloridrico segna la fine della reazione. Si distilla il contenuto della storta a pressione ridotta a b.m. e si ottiene un residuo formato da pagliette lievemente gialle, che si fanno cristallizzare alcune volte dall'acqua bollente. Per raffreddamento si ottengono dei cristalli bianchi, aghiformi, lunghi da 1 a 2 cm., che seccati nel vuoto, diedero all'analisi i seguenti numeri:

I. gr. 0,2690 di materia dettero gr. 0,2835 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0270 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,1460 di materia dettero gr. 0,2516 di  $\text{AgCl}$ .

III. gr. 0,2820 di materia svolsero 20,5 c.c. d'azoto misurato a  $11^\circ\text{O}$  e 761 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{NH}$
	I	II	III	
C	28,74	—	—	28,91
H	1,11	—	—	0,60
Cl	—	42,68	—	42,77
N	—	—	8,67	8,43

La formola «  $C_4Cl_2O_2NH$  » risultante dall'analisi è quella d' un imide bicloromaleica o biclorofumarica , e difatti il nuovo composto ha il comportamento di una imide formando facilmente un composto argentario ed argentammonico. Svolge ammoniaca bollendolo con potassa e si trasforma in un acido deliquescente.

La nuova sostanza fonde a  $179^\circ$ , è facilmente solubile nell' alcool, etere, cloroformio ed acido acetico glaciale; dall'acqua bollente, nella quale è abbastanza solubile, cristallizza per raffreddamento in lunghi aghi bianchi. La sua soluzione acquosa ha una debole reazione acida alle carte di tornasole. Trattandola con nitrato argentario si ottiene dopo qualche tempo un precipitato formato da piccoli aghi. Con nitrato d'argento ammoniacale si ottiene subito un precipitato bianco del *composto argentammonio* , solubile nell' acqua bollente, dalla quale cristallizza in aghi senza colore.

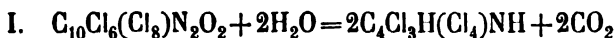
gr. 0,2000 di sostanza diedero gr. 0,1000 di  $AgCl$ .

In 100 parti:

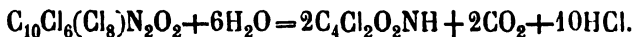
trovato	calcolato per la formola $C_4Cl_2O_2N.(AgNH_3)$
Ag 37,60	37,24

Le acque madri dalle quali fu ottenuto il composto descritto contengono ancora piccole quantità di un acido clorurato, scevro d'azoto e deliquescente, che si ottiene estraendo le acque madri con etere. Seccato sull'acido solforico, forma una massa cristallina bianca, deliquescente. Il suo sale baritico cristallizza in tavolette quadrate e deflagra se viene riscaldato. La piccola quantità di materie non ci ha permesso di farne l'analisi.

La formazione d'un composto imidico della formola  $C_4Cl_2O_2NH$  dal percloruro di percloropirocolla per azione moderata dell'acqua, si può spiegare colle due equazioni seguenti :



oppure riassumendo:



Le piccole quantità di materia delle quali disponevamo in causa della lunga e difficile preparazione della pirocolla, non erano tali da permettere di stabilire direttamente la natura del composto  $C_4Cl_2O_2NH$ ; partendo però dall'idea che esso fosse un'imide biclorofumarica abbiamo tentato, non essendo noto nessuno di questi due composti, di ottenerli facendo agire il cloro sull'imide succinica, incoraggiati

del fatto che Kisielinski (1) ottenne assieme ad altre sostanze l'imide monobromofumarica, appunto dall'imide succinica trattandola con bromo.

L'esperienza ha confermato le nostre previsioni, e noi siamo stati in grado di stabilire l'identità del composto proveniente dalla pirocolla con quello ottenuto dall'imide succinica.

Si riscaldano 50 gr. di imide succinica, seccata nel vuoto sull'acido solforico, in un pallone di un litro, in un bagno ad olio a  $160^{\circ}$ - $170^{\circ}$ , e si fa passare mediante un tubo che pesca nella massa fusa, una lenta corrente di cloro secco. Incomincia subito un forte sviluppo di acido cloridrico, e dopo 8 ore circa, le pareti del pallone che rimangono fuori dell'olio si ricoprono d'uno strato di cristalli. Questa sublimazione però è effimera e ritorna a fondersi per dar luogo ad una seconda sublimazione che si forma più tardi, e che è molto più abbondante. Dopo circa 20 ore lo sviluppo d'acido cloridrico è molto diminuito e si interrompe l'operazione. È vantaggioso di trattare separatamente la parte bianca e cristallina del prodotto, che è sublimata alle pareti superiori del pallone, dal residuo fuso che rimane al fondo in forma d'una massa bruna e resinosa. Si rompe perciò il pallone, si tratta la parte sublimata (47 gr. da 50 gr. di imide succinica) con acqua e si estrae con etere. L'estratto eterico viene fatto cristallizzare dall'acqua bollente. Durante questa operazione si notò sempre una forte effervescenza del liquido, che emana un'odore molto pungente. La soluzione è intensamente gialla e tinge facilmente la pelle, per raffreddamento si ottiene un'abbondante cristallizzazione formata da aghi e pagliette. È molto facile di separare queste due sostanze in causa della loro diversa solubilità nell'acqua. Dopo due o tre cristallizzazioni dall'acqua bollente si riesce ad avere solamente il corpo cristallino in aghi, mentre l'altro resta sciolto nelle acque madri.

Il composto così ottenuto (13 gr. da 50 di succinimide) cristallizza in aghi bianchi, lunghi alle volte da 10 fino a 15 cm., fonde a  $179^{\circ}$  ed è in tutto identico a quello testè descritto, proveniente dal percloruro di percloropirocolla.

I. gr. 0,4868 di materia diedero gr. 0,4636 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0397 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,5408 di materia diedero gr. 0,5726 di  $\text{CO}_2$  gr. 0,0386 di  $\text{OH}_2$ .

(1) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften. Wien Bd. 74, II Abth. pag. 561.

III. gr. 0,1796 di materia diedero gr. 0,3080 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato		calcola per $C_4Cl_2O_2NH$
	I	II	III
C	28,94	28,88	—
H	1,01	0,79	—
Cl	—	—	42,42
			42,77

Esso dà un precipitato cristallino col nitrato d'argento; trattando la sua soluzione acquosa col nitrato argentario ammoniacale si ottiene un precipitato bianco, formato da piccoli aghi, che è il *composto argentammonio* [ $C_4Cl_2O_2N.NH_3Ag$ ].

I. gr. 0,2768 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico svolsero 24 cc. d'azoto misurato a 20° e 751 mm.

II. gr. 0,3344 di sostanza dettero gr. 0,1666 di AgCl.

	trovato		calcolato pe $C_4Cl_2O_2N.NH_3Ag$
	I	II	
N	9,80	—	9,65
Ag	—	37,50	37,50

Il composto «  $C_4Cl_2O_2NH$  ». per la sua composizione e per la sua provenienza non può essere altro che *un imide bicloromaleica* o *biclorofumarica*. Per ragioni che esporremo più sotto noi crediamo che esso sia con molta probabilità *l'imide dell'acido bicloromaleico*.

Le acque madri dalle quali fu ottenuto il corpo descritto contengono ancora come si è detto un'altra sostanza più solubile nell'acqua, che cristallizza in pagliette. Per ottenerla si agitano le acque madri con etere, e si fa cristallizzare l'estratto eterico dal cloroformio fino ad ottenere un punto di fusione costante. Il composto così ottenuto è colorato ancora un poco in giallo, e si purifica facilmente facendolo sublimare. Esso forma grandi pagliette senza colore, splendenti, che fondono a 131°.

La loro composizione è quella d'un *imide monoclorofumarica* (o *monocloromaleica*).

I. gr. 0,2404 di materia dettero gr. 0,2624 di AgCl.

II gr 0,2942 di materia diedero gr. 0,3910 di  $CO_2$  e gr. 0,0450 di  $OH_2$ .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_4ClHO_2NH$
	I	II	
C	—	36,23	36,50
H	—	1,69	1,52
Cl	26,99	—	26,99



Questo composto è solubile nell'acqua, nell'etere, nell'alcool e nel cloroformio bollente, dal quale cristallizza per raffreddamento in forma di squamette. Col nitrato d'argento si ottiene dopo qualche tempo un precipitato cristallino, con nitrato d'argento ammoniacale si forma istantaneamente un precipitato bianco di piccoli aghi. È volatile ed il suo vapore e la soluzione bollente, hanno un odore pungentissimo che attacca le mucose. Trattando questa imide nuovamente con cloro nel modo descritto prima, si ottiene l'imide bichloromaleica fondente a  $179^{\circ}$ ; di questo comportamento abbiamo approfittato per procurarci maggiori quantità di quest'ultima sostanza che era per noi la più interessante.

Il residuo resinoso suaccennato, che resta in fondo al pallone, contiene anche esso piccole quantità dei due composti descritti, che però non si possono ottenere puri che molto difficilmente. Esso si scioglie in acqua formando una soluzione intensamente giallo-bruna e contiene inoltre ancora altre sostanze delle quali per ora non ci siamo occupati. È nostra intenzione di continuare lo studio dell'azione del cloro sull'imide succinica in diverse condizioni.

#### 4. AZIONE DELLA POTASSA SULL'IMIDE « $C_2Cl_2O_2NH$ ».

Facendo bollire questa imide colla potassa, si svolge ammoniacca e si ottiene un acido deliquescente. Si continua l'ebollizione fino che cessa lo sviluppo di ammoniacca e si estrae con etere il liquido acidificato con acido solforico diluito. Lo estratto eterico è un liquido senza colore, molto denso, che posto sull'acido solforico si solidifica formando una massa cristallina bianca, che lasciata esposta all'aria va presto in deliquescenza. Il nuovo acido è pure molto solubile nell'etere e nell'alcool, ma è insolubile affatto nel benzolo anche bollente. Riscaldandolo in un tubicino si ottiene un sublimato che non si scioglie nell'acqua che molto lentamente.

La soluzione acquosa del nuovo acido dà un precipitato bianco e cristallino col nitrato d'argento; se la soluzione è diluita il sale argentario cristallizza in aghi sottili.

Esso ha la formola «  $C_4Cl_2H_2O_4$  » come lo dimostra l'analisi del *sale argentario*:

gr. 0,4288 di materia seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,3064 di  $AgCl$ .

In 100 parti:

trovato  
Ag 53,77

calcolato per  $C_4Cl_2O_4Ag_2$   
54,14

Il sale argentario è solubile nell'acqua bollente e cristallizza per raffreddamento; deflagra vivamente se viene riscaldato.

Il composto che si forma dall'acido  $C_4Cl_2H_2O_4$  per azione del calore è l'anidride corrispondente. Per ottenerla si distilla l'acido in una corrente di anidride carbonica. Da principio passa una soluzione acquosa dell'acido, ed indi distilla, con parziale sublimazione, una sostanza che si solidifica nel collo della storta, e che si purifica per sublimazione. Essa forma delle fogliette senza colore che fondono a  $119-120^\circ$ , è molto solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e nel solfuro di carbonio; nell'acqua non si scioglie che molto lentamente trasformandosi nuovamente nell'acido.

I. gr. 0,3102 di materia seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,3246 di  $CO_2$  e gr. 0,0140 di  $OH_2$ .

II. gr. 0,2292 di materia dettero gr. 0,3934 di  $AgCl$ .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_4Cl_2O_3$
	I	II	
C	28,53	—	28,74
H	0,48	—	0,00
Cl	—	42,45	42,51

Le proprietà ed il comportamento dell'acido descritto somigliano tanto a quelle dell'acido bibromomaleico, che si ottiene dall'acido mucobromico (1), che noi crediamo assai probabile che il nostro composto sia l'acido bicloromaleico piuttosto che l'acido biclorofumarico, perciò crediamo pure che l'imide «  $C_4Cl_2O_2NH$  » debba essere riguardata come imide bicloromaleica.

È inoltre fuor di dubbio che l'acido deliquescente che si forma assieme all'imide, per l'azione dell'acido acetico diluito sul percloruro di percloropirocolla, sia pure l'istesso acido bicloromaleico.

Finalmente è da notarsi che l'acido deliquescente, già più volte accennato, che fu ottenuto dal percloruro di percloropirocolla per ebollizione con potassa (2), deve con grande probabilità, essere identico a quello ora descritto. Un'analisi del composto che si ottiene per sublimazione di quell'acido, che venne fatta allora, ma che non è stata ancora pubblicata, concorda sufficientemente coi numeri richiesti dall'anidride bicloromaleica.

gr. 0,2831 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,2956 di  $CO_2$  e gr. 0,0148 di  $OH_2$ .

(1) Hll. Berl. Ber. XIII. 736.

(2) Ciamician e Danesi. Vedi Memoria citata.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_4Cl_2O_2$
C	28,49	—	28,74
H	0,50	—	—

### 5. AZIONE DELL'ACQUA SULL'IMIDE BICLOROMALEICA

Dalle esperienze or descritte risulta che il percloruro di percloropirocolla si trasforma per azione *moderata* dell'acqua in imide bicloromaleica; restava dunque ancora da vedersi se questo ultimo composto, riscaldato con acqua in tubi chiusi desse l'acido bicloroacrilico identico a quello ottenuto nello stesso modo dal percloruro di percloropirocolla.

Riscaldando 2 gr. dell'imide con 20 cc. di acqua per 8 ore a  $125^\circ$ , si nota nell'aprire i tubi un forte sviluppo d'anidride carbonica. Il contenuto dei medesimi è colorato in giallo e contiene un po' di materia carbonizzata. Si filtra e si estrae il liquido che ha reazione acida con etere. L'estratto eterico è formato da un acido che cristallizza dall'acqua in forma di piccoli prismi, esso fonde a  $85^\circ$ - $86^\circ$  ed ha tutte le proprietà « dell'acido  $\alpha$ ) bicloroacrilico » di Bennett e Hill, che si ottiene pure dalla pirocolla.

I. gr. 0,2772 di materia diedero gr. 0,2598 di  $CO_2$  e gr. 0,0422 di  $OH_2$ .

II. gr. 0,1680 di materia diedero gr. 0,3396 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_3A_2Cl_2O_2$
	I	II	
C	25,54	—	25,53
H	1,69	—	1,42
Cl	—	50,00	50,37

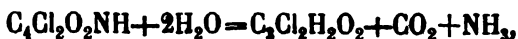
Il sale *argentico*, ottenuto trattando la soluzione acquosa dell'acido con nitrato d'argento, in forma di lunghi, finissimi aghi, diede i seguenti numeri;

gr. 0,1842 di materia dettero gr. 0,1064 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_3HCl_2O_2Ag$
Ag	43,48	43,55

Nel liquido acquoso è facile di riconoscere la presenza di cloruro ammonico. La reazione principale avviene di certo secondo la seguente equazione:



e la formazione di acido cloridrico è dovuta ad una reazione secondaria che produce inoltre la materia carbonizzata suaccennata.

## 6. SINTESI DEL TETRACLOROPIRROLO.

La facile trasformazione del percloruro di percloropirocolla in imide bicloromaleica ci indusse a tentare la reazione inversa, cioè la sintesi del tetracloropirrolo dalla imide per mezzo del pentacloruro di fosforo.

Le nostre esperienze sono state coronate da un buon successo e noi siamo in grado di dimostrare l'identità del tetracloropirrolo ottenuto per via sintetica con quello ricavato dalla pirocolla.

Il pentacloruro di fosforo non agisce a pressione ordinaria sull'imide bicloromaleica; riscaldando il miscuglio delle due sostanze si ottiene un liquido leggermente giallo, che anche dopo una lunga ebollizione, dà per trattamento con acqua l'imide inalterata. Noi abbiamo perciò riscaldato in tubi chiusi a  $160^{\circ}$ , per 8 ore, 3 gr. di imide per volta con circa 12 gr. di pentacloruro di fosforo. Il contenuto dei medesimi dopo il riscaldamento, è formato da un liquido rosso (alle volte è giallo chiaro) e da un residuo di pentacloruro inalterato. Si versa tutto nell'acqua e si distilla con vapore. Passa un olio pesante, d'un odore pungente, che ricorda quello della canfora, e che si rapprende in parte formando una massa semisolida.

Il residuo della distillazione è giallo e contiene oltre ad un po' di materia resinosa, dell'imide rimasta inalterata (o ripristinata) e piccole quantità di un acido deliquescente.

Il distillato venne agitato con etere, e l'estratto etereo, che è formato da un liquido oleoso, nel quale nuotano dei cristalli, venne senza purificarlo e senza determinare per ora la sua composizione, trattato con idrogeno nascente.

A tale scopo si scioglie il prodotto in acido acetico, e si aggiunge tanta acqua da produrre un precipitato, e della polvere di zinco. Incomincia subito una viva reazione, al finir della quale si riscalda debolmente il liquido per mantenerlo in ebollizione per due o tre ore. Indi si diluisce con acqua e si distilla in una corrente di vapore. Assieme al vapor acqueo passa un olio, che cristallizza nel refrigerante e che separato dall'acqua, seccato e fatto cristallizzare dall'etere petrolico, forma delle laminette senza colore, che fondono a  $110^{\circ}$  scomponendosi ed hanno tutte le proprietà del tetracloropirrolo ottenuto dalla pirocolla.

gr. 0,3952 di sostanza seccata nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,3430 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0276 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_4Cl_4NH$
C	23,68	23,41
H	0,78	0,49

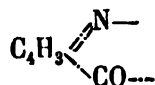
Finora non abbiamo potuto eliminare il cloro dal tetracloro-pirrolo.

Lo studio di questo composto sarà continuato.

## 7. CONCLUSIONI

I risultati della presente memoria possono essere contemplati da due lati diversi. In primo luogo essi servono a far risaltare l'analogia dell'acido carbopirrollico (o della sua anidride) con l'acido piromucico, ed in seconda linea mettono il pirrolo ed i suoi derivati alogenati in relazione diretta coll'imide dell'acido maleico (o fumarico).

Qualunque sia la formola di struttura che si voglia dare alla pirocolla, di certo questo composto si comporta come un'anidride (a formola doppia) dell'acido carbopirrollico, e la formola



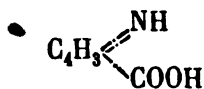
è quasi indipendente da qualunque ipotesi.

È noto che l'acido piromucico si trasforma per azione di un eccesso di cloro in presenza dall'acqua in acido mucoclorico, il quale secondo le ricerche di Hill non è altro che la monoaldeide dell'acido

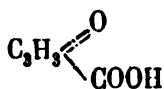
bicloromaleico  $\left( \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{Cl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array} \right)$ , inoltre è pure dimostrato da Ben-

net e Hill che l'acido mucoclorico si scinde colla potassa in acido  $\alpha$ ) bicloroacrilico ed in acido formico.

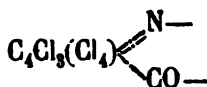
Queste trasformazioni dell'acido piromucico hanno una grande analogia col modo di comportarsi della pirocolla da noi descritto, e noi crediamo che la seguente comparazione dei prodotti di scomposizione di queste sostanze non sia priva d'interesse :



ac. carbopirrollico

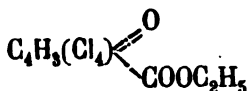


ac. piromucico



percloruro di percloropirocolla

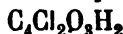
?



Etere etilico del tetracloruro dell'acido piromucico



imide bicloromaleica



monoaldeide bicloromaleica  
(ac. mucoclorico)



acido  $\alpha$  bicloroacrilico



acido  $\alpha$  bicloroacrilico

Noi crediamo che l'imide maleica o fumarica abbia una grande importanza per la sintesi diretta del pirrolo, e le nostre esperienze attendono a raggiungere questa meta.

Roma. Istituto Chimico

### Sul cloroaurato di trimetilammina:

di C. E. ZAY.

Per ricerche speciali, ho preparato in questo laboratorio, una certa quantità di cloroaurato di trimetilammina. Descrivo qui brevemente questo sale, già ottenuto da Vincent (Bull. Soc. chim. (2) T. 27, p. 194) ma non descritto.

**Cloroaurato di trimetilammina**  $(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . S'ottiene facilmente questo bellissimo sale per doppia decomposizione, versando del cloruro aurico (in soluzione concentrata) in una soluzione di cloridrato di trimetilammina. Il precipitato cristallino, d'un color giallo, si porta su filtro e si lava con acqua per togliere l'eccesso di cloruro aurico, ciò che si opera con perdita, essendo il sale alquanto solubile nell'acqua. Meglio riesce lavando con etere, che porta via solamente il cloruro d'oro. Il cloroaurato di trimetilammina secco, forma una massa cristallina, d'un bel giallo di cromo, d'odore di pesce fradico. Nel vuoto è inalterabile; abbandonato all'aria, si colora lentamente in bruno. Scaldando, l'odore di pesce è più manifesto; a  $220^\circ$  fonde, poi si decompone: il residuo ultimo è oro metallico.

Questo sale è anidro; infatti:

Gr. 0,3915 di sostanza seccata nel vuoto e su acido solforico, scaldati a 100° perdettero solamente 0,001 d'acqua.

Il sale, asciuttato nel vuoto e su acido solforico, diede all'analisi i risultati seguenti:

Gr. 0,4637 di sostanza, calcinati in crogiuolo di porcellana, lasciarono gr. 0,2290 d'oro metallico.

Da cui in 100 parti:

trovato	calcolato per
	$(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}_3 (\text{Au}=196,5)$
Au 49,38	49,32

Il sale puro è solubile facilmente nell'acqua e nell'alcoole, che colora di giallo, ma insolubile nell'etere.

La soluzione acquosa messa a svaporare lentamente alla temperatura ordinaria, abbandona dei cristalli ben definiti, trasparenti, d'un giallo bruno. Anche il cloroaurato ottenuto in questa maniera è anidro: infatti:

Gr. 0,2630 di sostanza seccata su acido solforico e scaldati a lungo a 100° perdettero solamente 0,001 d'acqua.

Il sale, nelle stesse condizioni, all'analisi fornì i risultati seguenti:

Gr. 0,1315 di sostanza calcinati in crogiuolo di porcellana lasciarono gr. 0,0650 di oro metallico, ossia:

	trovato	calcolato
Au %	49,61	49,32

Torino, R. Università, luglio 1883.

#### **Azione del cloro sul cimene bollente (1):**

**comunicazione preliminare del Dr. GIORGIO ERREBA.**

Facendo agire il cloro sul vapore di cimene, si ottiene un liquido, che dopo parecchie distillazioni frazionate si divide in tre porzioni: La prima raccolta sotto i 195° e contenente molto cimene inalterato, la seconda bollente da 225°-229°, la terza sopra i 255°.

(1) Estratto dalla tesi di laurea.

La frazione oltre i 255°, la quale si decompone molto profondamente e rapidamente per l'ebollizione, venne distillata col vapor d'acqua. Passò un liquido oleoso, pesante, il quale sembra costituito da un miscuglio di un dicloroderivato con un monocloroderivato del cimene.

La frazione più abbondante bollente da 225°-229° (temperatura non corretta) è un liquido più denso dell'acqua, che si decompone alla distillazione con sviluppo di acido cloridrico; all'analisi diede risultati che conducono alla composizione di un monocloroderivato del cimene. Esso è anzi cloruro di cumile come mi sono accertato comparandolo con quello ottenuto dall'alcool cuminico per azione dell'acido cloridrico (1). Scaldato a ricadere con soluzione di nitrato di piombo dà aldeide cuminica la quale alla sua volta ossidata dà acido tereftalico ed acido cuminico; questo fu caratterizzato per mezzo del punto di fusione e del suo nitroderivato.

Il cloruro di cumile così ottenuto o quello preparato dell'alcool cuminico si decompongono all'ebollizione svolgendo acido cloridrico; resta un idrocarburo bollente ad elevatissima temperatura, fluorescente, che all'analisi dette risultati concordanti colla formola  $C_{20}H_{24}$  di un derivato dell'antracene.

Nell'azione adunque del cloro sul cimene bollente, il propile di questo si trasforma in isopropile.

Mi riserbo di continuare questo studio.

Torino—Laboratorio di chimica della R. Università, luglio 1883.

---

#### **Sulla saponina dalla *Saponaria officinalis*:**

**di CESARE SCHIAPARELLI.**

---

La saponina si riscontra in gran numero di piante, in molte Silenee, in alcune Aroidee, Crocifere, Sapigdacee e Mimosee. Siccome tale glucoside poté essere estratto da molte piante, ebbe dai diversi sperimentatori nomi diversi, come struthina (dalla *Gypsophyla Struthium*), senegina (dalla *Senega poligala*), saponina (dalla *Saponaria officinalis*).

Numerose sono le ricerche che furono istituite intorno alla com-

(1) Paternò e Spica. *Gaz. Chim. Italiana* 9, 397.



posizione chimica della saponina e ai suoi prodotti di decomposizione; ma fra tutte le analisi fatte non c'è nessuna concordanza, come si può arguire dal seguente specchietto :

	Owerbek	Bolley	Bussy	Crowfurt	Rochleder e Payr	Rochleder e Schwarz
C %	47,54	49,54	50,00	50,72	48,65	52,63
H .	7,16	6,42	7,40	7,44	6,97	7,48

Rochleder studiò in modo speciale questa sostanza, ma i risultati delle ricerche sue, fatte con Schwarz (1853), e con Payr (1862-1866-1867) sono molto discordanti fra loro. I due primi dicono che l'idrato di carbonio il quale si genera per la decomposizione cogli acidi non è zucchero d'uva, ma che vi si trasforma per l'azione degli acidi, e che quindi la saponina non è un glucoside, ma un amiloide.

Io mi son proposto di studiare se i prodotti estratti dai diversi autori da piante differenti ed indicati col nome generico di saponina sono identici, tanto più che le analisi sono molto discordanti tra di loro. Nella presente memoria sono esposte le ricerche da me intraprese sulla saponina dalla *Saponaria officinalis*.

#### PREPARAZIONE E PROPRIETÀ DELLA SAPONINA.

Il materiale di ricerca era la radice della *Saponaria officinalis*; dissecata e grossolanamente triturrata era fatta bollire con alcool a 90°, a ricadere per tre giorni, dopo i quali si separava la decozione alcoolica bollente e si abbandonava per alcuni giorni in luogo fresco, con che sulle pareti si deponeva un abbondante sedimento di una sostanza gialla fioccosa, che lavata con alcool e poi fatta digerire a caldo con un miscuglio di alcoole ed etere, per togliere la sostanza colorante, costituisce la saponina greggia, ma molto impura. La sua purificazione presenta grandi difficoltà poichè essa ritiene con molta tenacità una resina bruna e delle sostanze minerali.

La purificazione della saponina fu fatta anzitutto dall'alcool a 90 nel quale si scioglie discretamente a caldo e poco a freddo; ogni volta si trattava la soluzione alcoolica con carbone animale. La saponina ottenuta dopo cinque trattamenti si presenta come una polvere quasi bianca, però contenente ancora buona quantità di sostanze inorganiche.

La disseccazione del glucoside col calore la operavo colla massima cura, poichè alcuni autori attribuiscono la discordanza nei ri-

sultati dell'analisi ad una incompleta disseccazione oppure ad una incipiente decomposizione pirogenica; disseccavo perciò nel vuoto sull'acido solforico, e poi scaldavo a 100°-120° in una corrente di aria o di acido carbonico, onde assicurarmi della completa disseccazione.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,225 di sostanza diedero gr. 0,414 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1547 di H<sub>2</sub>O;

II. gr. 0,5476 di sostanza diedero gr. 0,6431 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,229 di H<sub>2</sub>O;

III. gr. 0,2257 di sostanza diedero gr. 0,4157 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,157 di H<sub>2</sub>O;

IV. gr. 0,4497 di sostanza diedero gr. 0,013 di cenere;

V. gr. 0,247 di sostanza diedero gr. 0,0075 di ceneri: e quindi in 100 parti, dedotte le ceneri:

	I	II	III	IV	V
C	51,83	51,95	51,71	—	—
H	7,87	7,53	7,95	—	—
Cen. ri	—	—	—	2,9	3,03

Come si vede da tali analisi, coll'alcoole non si riesce ad eliminare le sostanze inorganiche (1). Ricorsi allora alla purificazione per mezzo della barite.

Si scioglie la saponina greggia nella minore quantità d'acqua possibile e si precipita la soluzione fredda con una soluzione saturata a freddo di idrato baritico; il saponato baritico, lavato con acqua

(1) Il fatto della presenza di sostanze inorganiche non è un fatto isolato, ma pare generale ai glucosidi a struttura complicata (eccetto cioè salicina, arbutina, populina, esperidina ecc.). L'ericolina di Rochleder e Schwarz contiene 10,6 (7) % di ceneri, la rubianina di Schunk 6,5 %, la senegina di Bolley 1,13 % ecc. Le ceneri dalla combustione della saponina, all'analisi qualitativa si mostrano composte per la maggior parte di fosfato di calcio. A me pare che alla presenza di sali inorganici nei glucosidi complicati debbasi attribuire un po' più che l'importanza di impurità. Dalle ricerche di Terreil (Comptes Rendus t. LIV, p. 1072) risulterebbe che il fosfato di calcio esiste nella pianta in uno stato particolare, che è solubile nell'acqua in favore delle sostanze organiche e può facilmente essere trasportato nella circolazione del vegetale. I lavori di Dehérain (Chimie agricole pag. 1150) portano pure alla conclusione che il fosfato di calcio è combinato con qualcuno dei principi immediati del seme. Pei glucosidi la cosa è facilmente spiegabile poichè eliminandosi acqua tra essi e il fosfato acido di calcio possono formarsi delle vere combinazioni.

di barite si mette in sospensione nell'acqua, si decompone con acido carbonico si scalda all' ebollizione per decomporre il bicarbonato e si filtra ; la soluzione svaporata a bagno maria a dolce calore, fino a consistenza di sciroppo, è precipitata con alcoole e la saponina ancora giallastra separatasi si depura coll'alcool a 90. La sostanza così ottenuta contiene ancora delle sostanze fisse (sali di bario) e per purificarla si scioglie nell'acqua e si tratta con acido solforico allungato goccia a goccia: la soluzione separata dal solfato di bario si concentra a dolcissimo calore fino a consistenza di sciroppo e si precipita con alcoole ed etere. Questa operazione va ripetuta una seconda ed una terza volta e finalmente si depura coll' alcoole a 90 bollente in quantità insufficiente a sciogliere tutta la sostanza : la soluzione alcoolica lasciata evaporare nel vuoto abbandona dei fiocchi candidissimi di saponina pura che si lava con etere e si dissecca nel vuoto su acido solforico.

I. gr. 0,2234 di sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,430 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1477 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

II. gr. 0,2413 di sostanza diedero gr. 0,4667 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1641 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

III. gr. 0,2383 di sostanza diedero gr. 0,460 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1515 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

IV. gr. 0,2858 di sostanza diedero gr. 0,550 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1895 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

V. gr. 0,2904 di sostanza diedero gr. 0,564 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1915 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Da cui si calcola in 100 parti:

	I	II	III	IV	V	Media
C	52,49	52,74	52,60	52,48	52,96	52,65
H	7,34	7,59	7,20	7,36	7,32	7,36

Un altro campione di saponina proveniente da un'altra preparazione, depurata colla barite, seccata nel vuoto in acido solforico e contenente ancora ceneri fu analizzato coi seguenti risultati:

I. gr. 0,3015 diedero gr. 0,5666 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1940 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

II. gr. 0,3525 diedero gr. 0,662 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2297 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

III. gr. 0,3102 diedero gr. 0,582 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1993 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

IV. gr. 0,2783 diedero gr. 0,0088 di ceneri.

Da questi dati si calcola in cento parti, dedotte le ceneri :

	I	II	III	Media
C	52,82	52,94	52,71	52,82
H	7,36	7,48	7,36	7,4

La formola che meglio corrisponde ai risultati dell'analisi è la

$C_{32}H_{54}O_{18}$		
proposta da Rochleder.		
	calcolato	trovato (media)
$C_{32} = 384$	52,89	52,65
$H_{54} = 54$	7,44	7,36
$O_{18} = 288$	39,67	39,99
<hr/>	<hr/>	<hr/>
$C_{32}H_{54}O_{18} = 726$	100,00	100,00

La saponina dunque dalla Saponaria e dalla Gypsophyla hanno la stessa composizione:

saponina dalla Saponaria	saponina dalla Gypsophyla
(mie analisi)	(Rochleder)
C 52,65	52,65
H 7,36	7,34
O 39,99	40,01
<hr/>	<hr/>
100,00	100,00

**Proprietà della saponina.** La saponina pura costituisce una polvere amorfa, inodora, bianchissima; inspirata per le vie nasali eccita lo sternuto, ha sapore piccante e sgradevole, è velenosa, solubilissima nell'acqua, insolubile nell'etere, nella benzina, nel clorofornio, poco solubile nell'alcole :

100 parti di alcole assoluto a 13°	ne sciolgono 0	parti
„ „ a 94	„ „	1,5 „
„ „ a 90	„ „	1,88 „

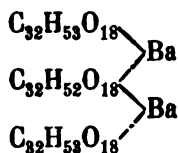
Si fonde sulla lamina di platino decomponendosi, spandendo odore di zucchero bruciato, e lasciando un carbone poroso difficilmente combustibile. È singolarissima la proprietà già in parte nota, che hanno le soluzioni acquose di sciogliere dei sali insolubili nell'acqua. Quando si precipita con idrogeno solforato una soluzione acquosa di saponina addizionata di acetato di piombo, e si filtra, il liquido che passa è nero pel solfuro piombico che tiene sciolto e che si può precipitare con un po' d'alcole. Una soluzione acquosa bollente di saponina scioglie quantità notevolissime di carbonato baritico (fino al 10 %), dalla soluzione si può eliminare il bario trattando con acido solforico. Persino il solfato baritico è parzialmente solubile nella soluzione di saponina. Tutto ciò rende, come è evi-



Cioè in 100 parti :

	I	II	III
C	47,90	—	—
H	6,19	—	—
Ba	—	11,87	11,65

La formola che meglio corrisponde ai risultati dell'analisi è:



la quale richiede

C	47,06
H	6,45
Ba	11,19
O	35,30
	<hr/>
	100,00

#### PRODOTTI DI DECOMPOSIZIONE DELLA SAPONINA.

Intorno alla decomposizione della saponina cogli acidi allungati vi è quell' ambiente di incertezze che vedemmo esistere intorno alla composizione sua. Quando si scalda all'ebollizione una soluzione acquosa di saponina acidulata con acido solforico o cloridrico, il glucoside si decompone mettendo in libertà del glucosio, e precipitando una sostanza fioccosa che fu chiamata sapogenina. Questo è un fatto universalmente constatato, ma gli autori non sono d'accordo circa l'equazione esprimente tale reazione.

*Glucosio dalla saponina.* Io operavo la decomposizione a bagno maria e non all'ebollizione a fuoco diretto, come si era dagli altri fatto; dopo un'ora di riscaldamento cominciarono a comparire i primi fiocchi, dopo 2 ore filtravo onde sottrarre la sostanza solida formata all'ulteriore azione dell'acido, e lavavo con acqua bollente. Scaldando di nuovo il filtrato, avveniva un secondo deposito che separavo nuovamente, e poi scaldando ancora se ne formava un terzo e la decomposizione era allora completa; indico con *a b c* le tre porzioni raccolte sul filtro. Il liquido filtrato, concentrato, poi portato a 300 c. c. era sottoposto alla determinazione del glucosio col metodo di Fehling.

I. gr. 0,5117 di saponina diedero gr. 0,2516 di glucosio, cioè 49,1 %.

II. gr. 0,5591 di saponina diedero gr. 0,2722 di glucosio cioè 48,6 %.

Ora se si ammette che da una molecola di saponina si eliminino due di glucosio si ha ;

	Trovato (media)	Calcolato
Glucosio	48,8	49,5

Per determinare la natura del glucosio che si forma , ho decomposta la saponina con acido solforico nel modo sopra indicato , ho saturato il liquido con carbonato piombico, trattato con acetato di piombo, precipitato con acido solfidrico ed evaporato a consistenza di sciroppo a pressione ridotta e poi nel vuoto. Lo sciroppo leggermente colorato anche dopo 6 mesi non diede segni di cristallizzazione , aveva gusto zuccherino, era fermentescibile e fortemente destrogiro. Ne determinai il potere rotatorio su di una soluzione al 3,80 % di glucosio.

Lunghezza del tubo = 200 mm.

Temperatura = 25°

Angolo di deviazione = + 4 (media di 10 osservazioni).

Da cui si calcola :

$$[\alpha]_D = + 52,48$$

pel potere rotatorio specifico del glucosio della saponina.

Mi propongo di istituire nuove ricerche per indagare se qui si ha da fare con un glucosio diverso da quello dell'uva, o se la divergenza tra il numero da me trovato e quello che indica il potere rotatorio del glucosio dell'uva devesi attribuire ad altra causa.

*Saponetina.* Considerando le analisi che i diversi autori danno della sostanza insolubile nell'acqua proveniente dall'azione degli acidi diluiti sulla saponina e che fu detta sapogenina si osserva che i prodotti analizzati non hanno composizione costante.

	Rochleder e Schwarz		Rochleder e Payr		Rochleder		
C	63,16	67,41	64,76	62,34	65,30	62,34	63,35 67,33
H	8,21	8,61	8,34	8,31	8,95	8,37	8,57 8,95

Siccome mi parve che tale incostanza di risultati dipende da una alterazione che la sostanza subisce per l'azione prolungata dell'acido, ebbi cura di limitare questa per quanto era possibile ed all'uopo adottai il metodo già esposto antecedentemente a proposito della determinazione del glucosio, consistente cioè nel separare per

filtrazione il prodotto man mano che si forma; in questo modo ebbi, come ho detto prima, tre porzioni successive *a*, *b*, *c*; esse furono sciolte nell'alcool, per l'evaporazione spontanea del quale si depositarono come croste cristalline le quali furono disseccate a 90° ed analizzate:

*a* gr. 0,2043 di sostanza diedero gr. 0,4535 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1533 di H<sub>2</sub>O;

*b* gr. 0,233 diedero gr. 0,5167 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1707 di H<sub>2</sub>O;

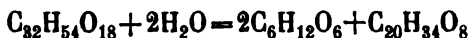
*c* gr. 0,2239 diedero gr. 0,5227 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1775 di H<sub>2</sub>O;  
e quindi in 100 parti:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	media
C	60,58	60,47	60,90	60,65
H	8,34	8,13	8,43	8,22

dati che corrispondono alla formola C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>O<sub>15</sub>

		calcolato	trovato
C <sub>40</sub>	480	61,06	60,65
H <sub>66</sub>	66	8,38	8,22
O <sub>15</sub>	240	30,56	31,00
	<hr/> 786	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

La decomposizione della saponina per mezzo degli acidi diluiti non avviene dunque secondo l'equazione;



ma si forma invece il corpo C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>O<sub>15</sub> che possiamo supporre provenire dalla condensazione di 2 molecole di C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> con perdita di di una molecola di acqua.

Io propongo di chiamare saponetina (e non sapogenina) il prodotto di condensazione C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>O<sub>15</sub>, come saliretina appellasi il prodotto dell'azione degli acidi sulla salicina.

La saponetina è una sostanza di struttura microcristallina, biancastra, insolubile nell'acqua, e nell'etere, solubile nell'alcole.

Torino—Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1883.



**Sulle così dette ptomaine in relazione  
alle ricerche tossicologiche;**

**di FRANCESCO MARINO-ZUCO (1)**

Il socio Cannizzaro nel presentare questo lavoro lo accompagna colle seguenti parole :

« L'Accademia conosce già le incertezze che si sono introdotte nelle perizie chimiche per avvelenamento dalla affermazione della esistenza anche negli organismi normali di alcaloidi simili a quelli velenosi.

« Il nostro Ministro di giustizia per impulso di magistrati e per consiglio della sezione di Chimica dell'ultimo Congresso degli scienziati italiani riunito a Palermo, nominò una Commissione per studiare l'argomento e proporre sicure norme nella ricerca dei veleni.

« Questa Commissione fu presieduta dal prof. Selmi e dopo la di lui morte è stata presieduta da me.

Molte ricerche sono state fatte e pubblicate separatamente dai componenti della Commissione e molte altre sono in corso.

« La Commissione nelle ultime riunioni ha diviso il lavoro tra i suoi componenti ed ha deliberato di fare eseguire nello Istituto Chimico di Roma la comparazione e la verifica dei metodi di ricerca degli alcaloidi nei casi di avvelenamento, dal punto di vista pratico, che deve essere il finale scopo dei lavori della Commissione.

« Si è perciò a spese del Ministero di giustizia adattata e quasi costruita una sala apposita per questo genere di ricerche ed ho affidato lo studio comparativo sopra indicato al Dr. Marino, preparatore in questo Istituto, che io ho giudicato il più atto a questo genere di ricerche per le scrupolosità nello sperimentare e descrivere di cui ho avuto lunghe prove.

« Il Dr. Marino va eseguendo il disegno ed il programma delle ricerche indicategli per mio mezzo dalla Commissione.

« Dal 1° gennaio sin oggi ha inteso esclusivamente per tutte le ore della giornata a tale studio, ed ha già ottenuto importanti risultati di cui stimo utile dare oggi un cenno comunicando la seguente di lui nota »:

(1) Presentata alla R. Accademia dei Lincei il 3 giugno 1888

Essendo stato incaricato dalla R. Commissione per l'accertamento della prova generica nei reati di veneficio di fare un diligente e minuto studio comparativo dei metodi di Stas e di Dragendorff per lo scoprimento degli alcaloidi, nei casi di sospettato avvelenamento, affine di trovare i modi di eliminare le incertezze che possono provenire dalle così dette ptomaine, ho nei 5 mesi di assiduo lavoro fatto sin ora limitato le mie ricerche sopra materiali freschi, cioè bianchi e rossi d'uova, cervelli, polmoni, cuore, fegato, milza e sangue.

In 35 estrazioni che ho fatto sopra i sudetti materiali ho applicato parallelamente l'uno e l'altro metodo attenendomi scrupolosamente alle minute condizioni indicate dall'uno e l'altro autore.

Ho estratto veramente una base che ha tutte le reazioni generali degli alcaloidi. Ma questa base ha il comportamento di un idrato di ammonio e nei casi in cui ne ho potuto sottoporre all'analisi il cloroaurato, ho riconosciuto non essere altra cosa che la neurina. In un caso ho rinvenuto anche tracce della così detta chinina animale, di cui terrò conto nei lavori ulteriori.

Allo scopo di studiare l'origine di questa base ho seguito i metodi sopra indicati sulle lecitine, a bella posta preparate col metodo di Strecker dal rosso d'uovo, ed ho visto che anche esse si comportano in una maniera identica, come cioè, fossero una massa di cervello, di uova, di polmone ecc.

Seguiti di nuovo i metodi sopra l'albumina residua dall'estrazione completa delle lecitine io ebbi delle reazioni completamente negative.

Queste prove comparative fatte sulle lecitine dimostrano chiaramente che le così dette ptomaine, che si ricavano nell'estrazione di sostanze fresche non provegono, come si crede quasi generalmente, da alterazioni subite dagli albuminoidi, sibbene hanno origine dallo sdoppiamento delle lecitine sotto l'influenza degli acidi o degli alcali.

Siccome il cloridrato di neurina è indecomposto dal bicarbonato sodico, così son potuto arrivare a definire la quistione tossicologica nei casi di estrazione di alcaloidi, da sostanze in cui non è ancora cominciata la putrefazione. Si scioglie il cloridrato dell'alcaloide e delle pretese ptomaine, estratte insieme, nell'acqua: si rende alcalino il liquido con bicarbonato sodico e si agita col solvente adoperato.

La neurina resterà sciolta nell'acqua allo stato di cloridrato e l'alcaloide solo verrà quindi estratto.

Ciò mi fu comprovato da tutte le esperienze fatte, e da altre

istituite mescolando al rosso d'uovo una quantità pesata di stricnina.

Fra breve mi onorerò il presentare alla R. Commissione una dettagliata memoria del mio lavoro per essere pubblicata.

## **Studi chimici-mineralogici sopra minerali italiani;**

**di A. FUNARO ed L. BUSATTI.**

### **I.**

#### **WOLLASTONITE di Sardegna**

Riferiamo a questa specie un minerale che ci è stato favorito per studio dall'illustre prof. Meneghini, e proveniente da S. Vito, distretto minerario del Sarrabus in Sardegna.

Un tale minerale fu inviato al prof. Meneghini dal sig. ingegnere Traverso direttore della scuola mineraria di Sarrabus, insieme ad alcuni saggi di schisti includenti i filoni argentiferi. La Wollastonite apparisce distribuita su tali schisti su così eleganti irradiazioni cristalline, da simulare un fossile e precisamente la *Oldhamia radiata*. Sono aghetti divergenti da un centro comune, come rosette o stelle che contrastano col fondo scuro della roccia su cui sono disseminati.

La Wollastonite meglio che ad un bianco deciso può dirsi volga al colore grigio chiaro; è translucida e trasparte in lamine sottili; risplendente e specialmente lungo i piani di sfaldatura ha lucenteza madreperlacea; frattura ineguale.

Polvere bianca. Durezza 4,5; peso specifico 2,7 a 2,8.

In piccole schegge esposta al cannello ferruminatorio fonde sui margini soltanto con grande difficoltà in vetro bolloso trasparente. Nell'acido cloroidrico concentrato a freddo non subisce alterazione, con lento riscaldamento vi si scioglie e gelatinizza; la perla ottenuta col borace non dà nessuna reazione, rimane limpida, e la sostanza vi si scioglie lasciando scheletro siliceo.

Alcuni angoli che si poterono misurare sopra piani ottenuti per sfaldatura concordano molto verosimilmente con alcuni dati per la Wollastonite:

	Angoli misurati	Angoli dati dal Descloizeaux
001 : 201	129°,16'	129°,40'
001 : 203	135°,24'	135°,32'

L'analisi chimica ha dato i qui appresso trascritti risultati:

Silice	(SiO <sub>2</sub> )	49,78
Calce	(CaO)	45,12
Magnesia	(MgO)	1,20
Ossido di ferro	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,20
Acqua	(H <sub>2</sub> O)	0,60.
		<hr/>
		98,90

Dalla quale, riportando l'acqua all'ossido di ferro, e considerando questo unitamente alla quantità di acqua eccedente e non saturabile completamente dal ferro, come impurità nel minerale, o come quantità più o meno variabile che si rinviene pur nelle analisi di Wollastonite di diverse località, abbiamo riducendo a 100:

SiO <sub>2</sub>	= 51,80
CaO	= 46,95
MgO	= 1,25
<hr/>	
100,00	

donde, computando la magnesia colla calce si giunge alla formola : SiCaO<sub>3</sub>.

La roccia sulla quale sta la Wollastonite di Sardegna si presenta con i seguenti caratteri: colore scuro quasi nero, compatta, tenace e di assai notevole durezza. I saggi chimici non vi hanno scoperto nemmeno tracce di metalli alcalini terrosi, e l'hanno rivelata composta di : *silice, allumina e grafite*. Le quantità piccolissime (che rade volte pur vi si trovano) di magnesia, ferro, calce si possono ritenere come provenienti dal minerale Wollastonite che si compenetra nella massa della roccia stessa, e dal quale non si può isolare coi mezzi meccanici.

Osservata questa roccia in sezioni sottilissime al microscopio, si presenta formata da *silice granulare cristallina* sparsa in una massa fondamentale o *magma petroselcioso*: vi si notano rare macchie di color ruggine riferibili a limonite, e frequenti masse opache irregolarmente disseminate, arrotondate, di colore nero, e che si

giudicano per grafite la quale in alcune sezioni si mostra tanto abbondante da renderle intieramente opache. La Wollastonite vi appare in masserelle cristalline, riconoscibile per la sua struttura fibrosa, per il suo scolorimento, e pei suoi colori che dà colla luce polarizzata.

Riferendo a quanto accenna il prof. Bombicci sulle salbande dei filoni metalliferi del comune di S. Vito (1) dalla quale località appunto proviene l'esemplare in discorso, si può ritenere come una roccia *a materiali argillosi e di apparenza grafitoide*, la cui posteriore silicizzazione non solo l'alterò, ma indusse anche in essa la formazione della Wollastonite.

## II.

### CLORITE del Bottino (Serravezza)

La Clorite della miniera del Bottino presso Serravezza nelle Alpi Apuane si presenta in masse ed in concentramenti fra le belle cristallizzazioni dei solfuri metallici del filone quarzoso-metallifero della ricordata miniera.

Il suo aspetto è scaglioso; il colore verde pomo. È lucente, e minutamente cristallina. La polvere esaminata al microscopio si risolve in tante e minute scaglie o lamine cristalline, verdoline, l'una all'altra addosate e sovrapposte a similitudine di una pila che si attorcigli lungo una linea spirale. Le laminette cristalline a contorno generalmente rotonde si mostrano spesso nella forma di un esagono regolare perfetto. Quando si possono esaminare di una certa sottigliezza sono trasparentissime, pochissimo dicroiche e mostranti leggeri colori di interferenza.

La sua durezza è di 4,5 circa; il peso specifico 2,8-2,9.

I suoi caratteri chimici sono i seguenti: col borace dà una perla giallo-rossastra a caldo, che raffreddandosi passa al verde chiaro, e diviene gialla a freddo. Riscaldata nel tubo chiuso prende colore bruno, svolgendo acqua. Anche se riscaldata a rosso su lastra di platino mantiene il colore bruno-caffè. L'acido cloroidrico concentrato la attacca, svolgendo da principio un poco di anidride carbonica. Per prolungata ebollizione si decompone totalmente con deposito di silice gelatinosa.

L'analisi qualitativa eseguita su varii pezzi del medesimo mi-

(1) Contribuzione alla mineralogia italiana 1877.

nerale ha certamente dimostrata la assenza di basi alcaline, e la presenza di tracce di calce, soltanto su alcuni pezzi. Prevalenti si riconobbero agevolmente, il ferro allo stato ferroso, la allumina, la silice e la magnesia. Per l'analisi quantitativa fu scelto un campione scevro di calce. I risultati ottenuti sono i seguenti, che mettiamo a confronto con quelli dati da altri analizzatori:

		Analisi Funaro	Analisi Erlenmeyer (1)	Analisi Nies (2)
Anidride silicica	(SiO <sub>2</sub> )	23,69	25,72	23,67
Ossido di alluminio	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	21,63	20,69	24,26
"    ferroso	(FeO)	34,53	27,79	29,41
"    ferrico	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,27	4,01	8,17
"    magnesico	(MgO)	4,82	11,70	1,75
"    calcico	(CaO)	—	—	1,28
Acqua	(H <sub>2</sub> O)	7,00	10,05	8,83
Anidride carbonico	(CO <sub>2</sub> )	4,12	—	1,01
		<hr/> 100,06	<hr/> 99,96	<hr/> 98,38

Il Prof. D' Achiardi nella sua *Mineralogia della Toscana* (3) fa menzione di questa clorite che pei caratteri esteriori ammette doversi ritenere come *ripidolite* e più specialmente come appartenente alla sua varietà *afrosiderite*.

L'analisi di cui abbiamo ora riportati i risultati, conferma per parte nostra quanto aveva già pensato l' egregio mineralogista, in quanto chè i risultati ottenuti concordano assai con quelli di campioni di afrosiderite di altra provenienza, come quelli le cui analisi abbiamo posto a confronto colla nostra.

La presenza di acido carbonico costante in questa afrosiderite fa credere che essa sia già alterata dalla sua composizione normale; giacchè questo corpo non può starvi altrimenti che combinato al ferro o alla magnesia, e senza entrare nella molecola cloritica. Per questa cagione ci siamo astenuti dal tirar fuori una formola qualunque che non avrebbe fatta maggior luce certamente sulla complessa costituzione dei minerali cloritici.

(1) V. Rammelsberg. Handbuch der Mineralogie, I, 495.

(2) V. op. cit. ivi.

(3) Mineralogia della Toscana, II, p. 231.

## Sull'esametilenammina;

Nota di LEONARDO PRATESI.

Come si sa il triossimetilene  $C_3H_6O_3$  trattato con ammoniaca si trasforma molto facilmente nell'esametilenammina di Bulterow  $(CH_2)_6N_4$  (1), la quale col nitrato d'argento dà un precipitato bianco, cristallino, inalterabile o appena alterabile alla luce diffusa quando è secco, e che col riscaldamento si decompone con leggiera deflagrazione (2). In un lavoro che spero di pubblicare fra poco, essendomi imbattuto più volte in questo precipitato del quale non è conosciuta la composizione, credetti di non far cosa oziosa studiandolo.

Preparai perciò dell'esametilenammina pura trattando il triossimetilene con ammoniaca e sublimando il prodotto secco. Ne constatai la purezza coll'analisi determinando il carbonio e l'idrogeno:

gr. 0,4893 di sostanza diedero gr. 0,9204 d'anidride carbonica e gr. 0,3912 d'acqua, ossia per cento :

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{12}N_4$
C	51,31	51,43
H	8,88	8,57
Az	—	40,00
		<hr/> 100,00

La soluzione acquosa dell'esametilenammina venne trattata con soluzione acquosa di nitrato d'argento; il precipitato lavato prima con un po' d'acqua; poi con alcool, seccato sull'acido solforico diede i seguenti risultati analitici.

I. Da gr. 0,3420 di sostanza si ebbero gr. 0,2263 d'anidride carbonica e gr. 0,1089 d'acqua.

II. Da gr. 0,3875 si ebbero gr. 0,2566 d'anidride carbonica e gr. 0,1181 d'acqua.

III. Da gr. 0,4162 si ebbero 72,75 cc. d'azoto alla pressione barometrica ridotta a 0° di 757,55 e alla temperatura di 26°.

IV. Calcinando con molta precauzione gr. 0,2874 di sostanza si ebbero per residuo gr. 0,1157 d'argento.

(1) Jahresbericht der Chemie, 1860, p. 428.

(2) Jahresbericht der Chemie, 1867, pag. 500.

V. Sciogliendo in acqua gr. 0,4339 di sostanza e precipitandone l'argento con acido cloridrico si ebbero gr. 0,2348 di cloruro di argento.

Questi risultati calcolati per 100 parti di sostanza danno:

	I	II	III	IV	V
C	18,00	18,06	—	—	—
H	3,53	3,39	—	—	—
Az	—	—	19,32	—	—
Ag	—	—	—	40,60	40,73

Questi numeri concordano sufficientemente con quelli che corrispondono alla formola:



la quale richiede :

C	18,23
H	3,04
Az	19,49
Ag	41,01
O	18,23
	<hr/>
	100,00

Questo composto, poco solubile nell'acqua fredda si scioglie nell'acqua bollente ma con parziale decomposizione giacchè sulle pareti del recipiente si deposita argento speculare; dalla soluzione calda si separa poi col raffreddamento il composto sotto forma di aghi cristallini.

Napoli, Luglio 1883.

---

**Derivati bromurati del  $\beta$  naftolazobenzol;**

**del Dr. LUIGI MARGARY.**

---

Preparai il  $\beta$ naftolazobenzol facendo agire il cloruro di diazobenzol su una soluzione alcalina di  $\beta$ naftol: nella reazione si forma tosto una massa cristallina bruna con riflesso verde metallico, e dopo alcune ore di riposo tutta la materia colorante si è separata alla superficie del liquido. Il  $\beta$ naftolazobenzol si presenta in cristalli aghi-



formi di colore rossobruno solubili nell'acido acetico, nella ligroina, nell'alcool, nella benzina, fusibile a 125°-126° C. differenza coll'  $\alpha$ -naftolazobenzol descritto da Typke (1), di cui un isomero fonde a 166° e l'altro a 175°.

Allo scopo di vedere se l'azione del bromo genera un prodotto di sostituzione monobromurato e se la sostituzione avviene nel gruppo benzol o nel gruppo naftol, feci agire il medesimo in soluzione acetica e in quantità calcolata per formare un monoderivato sopra una soluzione di  $\beta$ naftolazobenzol pure nell'acido acetico glaciale: si separa così una massa cristallina bruna, la quale cristallizza per due volte nell'alcool si presenta in aghi setacei di color rosso arancio riuniti in fasci, fusibili fra 160°-161° C.

All'analisi diedero il seguente risultato:

trovato	calcolato per	
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}=\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH} \\ \text{ossia} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_5\text{Br.OH} \end{array} \right.$
Br % 24,89		24,46

Dunque nell'azione di una molecola di  $\beta$ naftolazobenzol si forma un prodotto monobromurato, differenza coll'  $\alpha$  naftolazobenzol, che nelle stesse condizioni secondo Typke non dà alcun composto bromurato stabile.

Si potrà ora determinare la posizione del bromo nella molecola, assoggettando il derivato monobromurato alla reazione Nietzki per la preparazione degli amidonaftoli: se il bromo sostituisce l'idrogeno del gruppo naftol allora nella riduzione si formerà un corpo nuovo, un bromamidonaftol, se il bromo invece si sostituisce nel gruppo benzol si otterranno delle bromoaniline. Ridussi il composto bromurato con cloruro stannoso ed acido cloridrico: ne ottenni una massa cristallina incolore; di questa trattai una parte direttamente con eccesso di potassa caustica e assoggettai il tutto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua e per esportarne le basi volatili. Passò alla distillazione un liquido lattiginoso, che col raffreddamento cristallizzò in scaglette bianche solubili nell'alcool; per evaporazione della soluzione alcoolica ottenni degli ottaedri trimetrici brillanti, fusibili a 66°. Le acque madri assaggiate col cloruro di calce non diedero colorazione violetta. Dunque nella riduzione del derivato non bromurato del  $\beta$ naftolazobenzol si formò della parabromanilina e di conseguenza dell'amido  $\beta$  naftol, di cui riscontrai la presenza

(1) Berliner Berichte (1877), 10, 1550.

col metodo Lieberman e Jacobsen trasformandolo in naftochinone (1).

Rimane pertanto determinato che nell'azione del bromo sul  $\beta$ naftolazobenzol questo sostituisce l'idrogeno del gruppo benzol, prendendo la posizione para e formando del  $\beta$ naftolazoparabromobenzol, contrariamente alle previsioni di Typke, secondo cui la sostituzione dovrebbe aver luogo nel naftol.

Come controllo ai risultati ottenuti diazotai la parabromoanilina e la feci agire sul  $\beta$  naftol: ne ottenni un corpo presentante la stessa forma cristallina e lo stesso punto di fusione del derivato precedente ottenuto per bromurazione diretta.

Fondendo ora il  $\beta$  naftolazoparabromobenzol con potassa caustica, si potrà fare sostituire il bromo del benzol coll'ossidrilico, e allora sarei condotto ad un naftolazofenol, che per quanto io mi sappia sarebbe nuovo nella storia degli azocomposti.

Laboratorio di chimica Industriale. Mulhouse.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie t. CCXI, p. 35 — Moniteur Scientifique—1882 p. 744.

## **Sulle ptomaine del Selmi;**

**nota del Dr. FRANCESCO MARINO-ZUCO.**

---

In una mia nota letta nella R. Accademia dei Lincei (1) ho accennato in breve il risultato delle mie esperienze oramai compiute sulle così dette ptomaine degli organismi sani. In essa veniva alla conclusione, che dette ptomaine non sono che neurina. Non è mia intenzione di qui fermarmi sui particolari delle esperienze fatte, le quali prima di essere pubblicate devono essere sottomesse al giudizio della R. Commissione per l'accertamento della prova generica nei reati di veneficio.

Avendo ora ricevuto l'incarico dal presidente della R. Commissione prof. Cannizzaro di proseguire questi studi con cadaveri da esumarsi nelle precise condizioni di una perizia, e non avendo al momento potuto avere il permesso di eseguire simili esumazioni, atteso i timori quantunque lontani di epidemia, mi sono rivolto a comparare i risultati delle esperienze fatte dal Selmi sui cadaveri putrefatti, tanto fedelmente e minutamente da lui descritte, coi risultati da me sinora ottenuti.

Studiando i lavori del Selmi, io fui colpito da un'analogia, che andai osservando sempre più marcata tra il complesso delle reazioni delle molteplici sue ptomaine e la neurina da me stata estratta da tessuti sani.

Per porre in evidenza simile analogia comincerò col descrivere i caratteri più salienti della neurina purissima, che ho studiato attentamente.

La neurina è una base solubilissima nell'acqua, di reazione fortemente alcalina, fumica per l'aggiunta di acido cloridrico e saggiando una soluzione diluita di essa si sente sulla lingua un senso di torpore e dopo qualche tempo sopravviene un forte restringimento alle fauci, quando anche qualche piccola traccia siasi deglutita.

Questa soluzione acquosa quando è diluitissima si può scaldare,

(1) Gazz. Ch. t. XIII, 431.

senza, che si decomponga ; ma come si va concentrando comincia lo sviluppo di trimetilammina , finchè in ultimo cercando di spingere oltre la concentrazione finisce l'odore aminico e si sentono degli odori speciali.

Le soluzioni acide invece possono essere scaldate e portate a secco a b. m. senza decomposizione apprezzabile.

Il cloridrato di neurina è deliquescentissimo e quando non è puro, se si svapora una soluzione di esso, resta sempre sciopposo per quanto si prolunghi anche di molto il riscaldamento : quando invece è abbastanza puro portandolo a secco a bagno maria o nel vuoto , cristallizza in belli e finissimi aghi intrecciati. Se una soluzione concentrata di cloridrato purissimo si lascia spontaneamente evaporare cristallizza in belle e grandi lamine incolori.

Stante l'estrema solubilità della neurina nell'acqua i solventi , che si adoperano per l'estrazione degli alcaloidi ne estraggono ben poco. Dibattendo una soluzione di neurina con uno di tali solventi ed agitando poi questo con soluzione di acido cloridrico, svaporando il solvente, non si ha alcun residuo alcaloidico , mentre la soluzione cloridrica preparata dà delle piccole tracce di residuo. Pochissimo ne estrae il petrolio , un po' più l'etere , il cloroformio e l'alcool amilico.

Però nelle condizioni dell'estrazione il fatto cambia completamente. La neurina , la quale scioglie forti proporzioni di grassi e materie estrattive, è a sua volta sciolta da esse e come tale portata in soluzione nei solventi e basta poi agitare con soluzione allungatissima di acido cloridrico, perchè questo s'impossessa della neurina, mentre le materie grasse ed estrattive continuano a restare sciolte nel solvente. Però la quantità di neurina , che viene asportata dal solvente , non è mai in proporzione di quella che rimane nel liquido acquoso, il quale ne contiene una quantità di gran lunga superiore. Quando al primo solvente si fanno succedere ripetutamente gli altri, le quantità di neurina, asportate in seguito, diminuiscono successivamente sino ad essere delle tracce , come proporzionalmente vanno diminuendo le materie grasse ed estrattive. A comprovare quanto ho io esposto non posso far di meglio, che dare due analisi di cloroaurato, uno ottenuto dalla base estratta col petrolio e l'altra da quella rimasta nel liquido acquoso. L'estrazione è stata fatta su cento rossi d'uovo freschi col metodo di Dragendorff.

L'esattezza dell'analisi e l'essere il piccolo errore in più non solo mi dimostra, che la base tanto avuta dal liquido acquoso, quanto dall'estrazione petrolica sia neurina, ma che non poteva essere ac-

compagnata da altri alcaloidi, i quali mi avrebbero dovuto dare nel caso un piccolo errore in meno.

Ecco l'analisi dei due cloroaurati:

	Sostanza	Au	Trovato per %
I.	gr. 0,3000	0,1329	44,30
II.	gr. 0,3414	0,1516	44,40
Calcolato per $C_5H_{14}AzOAuCl_4$			Au per % 44,24.

La maniera di comportarsi della neurina coi reattivi generali è completamente simile ad ogni altro alcaloide dando dei precipitati con quasi tutti essi.

La neurina purissima in piccole quantità non ha reazioni specifiche.

Coll'acido solforico si colora in bruno rossiccio a caldo dando degli odori speciali.

Tra i reattivi generali io trovo utilissimi due, i quali, se non, la specificano, nondimeno la fan distinguere da quasi tutta la maggior parte degli alcaloidi e la pongono nella classe degli idrati d'ammonio. Essi sono il cloruro d'oro e il tetracloruro di platino.

La neurina dà col cloruro d'oro un precipitato giallo abbondante, il quale guardato al microscopio è cristallino: è solubile nell'acqua calda, dalla quale cristallizza col raffreddamento in piccoli aghi. Quando le soluzioni sono diluite dà sempre un leggiero intorbidamento, perchè il sale d'oro è alquanto solubile nell'acqua.

La neurina, che si estrae con i metodi in uso nelle ricerche tossicologiche, viene sempre accompagnata da materie estranee di forte potere riducente, di modo che, mentre quando essa è pura non ha nessuna reazione riduttiva sui sali d'oro, quella estratta lo riduce fortemente. È stato questo il mio più grande imbarazzo, quando cercai di depurarla per sottometterla all'analisi. Specialmente le difficoltà aumentano, perchè oltre alle materie organiche scioglie e ritiene avidamente molti sali inorganici, soprattutto i sali ammoniacali, che è impossibile eliminare completamente, se non ricorrendo al sale d'oro e lavandolo a lungo con acqua distillata, alla pompa.

Col cloruro di platino anche con le soluzioni concentrate non dà alcun precipitato. Bisogna, che il saggio svapori quasi a secco, perchè si formino i cristalli prismatici di cloroplatinato di neurina.

Anche l'acido picrico non precipita i sali di neurina. L'acido jodidrico jodurato si comporta in una maniera speciale: quando ad una soluzione di cloridrato di neurina vi si aggiunge acido jodi-

drico in un primo istante si forma un precipitato bruno, il quale, se l'esperienza si esegue sotto il microscopio, si vede essere formato da una massa di cristalli, i quali subito si trasformano in goccioline oleose intensamente colorate in rosso.

Esposte così in breve le reazioni più salienti della neurina posso adesso a paragonarle a quelle, che il Selmi descrisse delle sue ptomaine.

Nell'Enciclopedia chimica del nostro illustre tossicologo, nell'articolo putrefazione Vol. IX p. 353, egli dà le reazioni generali di tutte le ptomaine. Dopo aver descritto il metodo adoperato per l'estrazione, egli usa come primo solvente l'etere, col quale estrae due ptomaine solubilissime nell'acqua ed ecco le sue parole:

*« le due soluzioni inazzurrano fortemente la carta arrosata di tornasole; poste sull'apice della lingua danno senso d'intorpidimento, non hanno sapore, precipitano copiosamente col tannino, col cloruro d'oro, col ioduro di bismuto e potassio, col bicloruro mercurico e con altri reattivi, ma non danno precipitati col tetracloruro di platino e con l'acido picrico. »*

Questi sono i caratteri delle ptomaine estratte coll'etere: estrae quindi coll'alcool amilico ed ottiene:

*« un residuo fortemente alcalino, che ottenuto di recente, forma con l'acido iodidrico iodurato cristalli in lunghi lamine brune di lenta formazione. Coi reattivi generali si comporta ad un dipresso come gli alcaloidi, che si sciolsero nell'etere con qualche differenza però. »*

Come si vede da questa succinta relazione, che il Selmi ci dà delle sue ptomaine ottenute da cadaveri in putrefazione, all'evidenza appare l'analogia di esse con la neurina, per la loro forte alcalinità, per il loro gusto, per il comportarsi coi reattivi generali, con quelli specialmente, che io ho indicato come quasi specifici, cioè: *cloruro d'oro*, di platino od *acido picrico*.

Il Selmi come si desume dal suo trattato sulle *ptomaine od alcaloidi cadaverici* divide le sue basi in ptomaine solubili nei solventi ed in ptomaine insolubili in essi. Dalla descrizione fatta dallo stesso autore delle ptomaine estratte dai solventi traspariva nettamente la somiglianza con la neurina: lo stesso credo potersi dire di quelle insolubili.

Come avanti ho esposto la neurina se passa nei solventi in quantità apprezzabile, lo si deve alle materie grasse ed estrattive, ma nella maggior parte resta disciolta nel liquido acquoso. Questo comportamento fa ammettere fino all'evidenza l'analogia di questa base

con le ptomaine del Selmi. L'insolubilità infatti di alcune sue basi nei solventi non dipende perchè realmente esse sieno tali, ma perchè le condizioni della estrazione sono completamente cambiate. Infatti le reazioni, che dà l'autore di questa base insolubile, non sono punto dissimili da quelle estratte coi solventi, nè molto meno della neurina medesima.

Ecco i caratteri più marcati di queste ptomaine: (Vedi Trattato predetto p. 24).

• *Coll'acido fosforico a caldo s'imbrunì un tantino.*

• *Col cloruro di platino non precipitò, ma in breve depose cristalli giallicci.*

• *Col bicloruro di mercurio diede un precipitato bianco.*

• *Con l'acido jodidrico jodurato precipita in rosso bruno, ma il precipitato in breve si dileguò.*

• *Col cloruro d'oro produsse un precipitato gialliccio a cui successe in breve la riduzione dell'oro metallico ».*

In queste testuali descrizioni io ho tralasciato di riportare le reazioni di colorazione e riduzione, che l'illustre tossicologo descrive, non parendomi essere il caso di molto fidarsi di esse trattandosi di sostanze nuove in tenue quantità ed impure sempre di sostanze riducenti e coloranti: tanto vero, che nelle esperienze del Selmi queste reazioni si vedono sempre oscillanti, ora ripetendosi ed ora no, anche in operazioni simili. Ove volessi dare molto valore a dette reazioni, io dovrei sempre ritenere la neurina, come una vera ptomaina, perchè riduce subito il reattivo di Brouard et Boutmy cioè cloruro ferrico e prussiato rosso, producendo un precipitato di bleu di prussia, reattivo, che è stato stimato come specialissimo delle ptomaine. Ebbene mi è capitato di avere un'estratto eterico dal bianco d'uovo col metodo di Stas, il quale mentre non dava reazione alcaloidica riduceva fortemente il predetto reattivo. Inoltre la neurina, quando è pura non riduce per niente il cloruro d'oro, mentre come ho già avanti detto, quella che ordinariamente si estrae lo riduce fortemente.

Lo stesso dicasi degli odori fragranti, che l'autore pare spesso sentire fra il bianco spino e l'arancio. Anche la neurina dà, in identiche condizioni, degli odori, ma che io non li saprei classificare. Nè in ciò è da maravigliarsi: ricorderò la specialissima reazione dell'atropina con l'acido solforico concentrato a caldo. Guglielmo, autore della reazione, sente l'odore di fiori d'arancio; il Selmi quello del bianco spino. Otto quello di spirea alimaria. Dragendorff quello di prugna. A ragione il Dragendorff osserva, che ben poca fede bisogna dare in tali casi all'odorato.

Purnondimeno io voglio di nuovo ricordare, che la soluzione di neurina scaldata, come si concentra, prima dà l'odore spiacevole di trimetilammina, che inazzurra una carta di tornasole rossa e scaldando dippiù da odori diversi. Questa reazione meglio si osserva quando gradatamente si decompone il cloroaurato: sul primo riscaldamento si sente l'odore ingrato di trimetilammina e poi odore aromatico come di frutta.

Ecco come descrive il Selmi la decomposizione delle ptomaine: (Vedi Trattato citato pag. 16).

*« Durante l'evaporazione si svolgono odori, per alcuni casi son fetidi ed altre volte aromatici. Nel tempo stesso tenendovi sopra una carta di tornasole arrossata questa s' inazzurra. In qualche circostanza l'odore, che si venne sprigionando era identico con quello della conina ».*

E altrove pag. 44.

*« Le ptomaine sono facilmente ossidabili per cui imbrunano in contatto dell'aria e nel decomporsi svolgono un odore urinoso spiacevole; ma talvolta l'odore somiglia a quello della conina, mentre altre volte in cambio di essere disgustoso è fragrante tanto, che somiglia al profumo di certi fiori e di certi aromi ».*

Un'altra reazione, alla quale il Selmi dà molti valori come caratteristiche di parecchie ptomaine è la reazione, che con esse produce l'acido iodidrico iodurato.

Come si vede nella sua memoria pubblicata all'Accademia dello Scienza dell'Istituto di Bologna Serie III tomo VI, Aprile 1875 p. 50: *sulle difficoltà, che s' incontrano nell'estrarre la morfina dal cervello ecc.*: egli s'imbatte in un alcaloide caratterizzato specialmente, perchè la sua soluzione acetica dà coll'acido iodidrico iodurato origine ai cristalli fugaci (sono sue parole). Se sotto il campo del microscopio si mette sopra una lastrina una goccia di soluzione acetica dell' alcaloide » : *si veggono formarsi cristalli bruni in laminette talvolta isolate, talvolta uniti a croce ed a due una aderente all'altra parallelamente e, altre volte unite a scala che durano per breve tratto e sono più o meno fugaci a secondo che vi sia più o meno materia estrattiva eterogenea ».*

E in altra sua memoria (*Studio chimico tossicologico per la ricerca dell'atropina*) letta nella R. Accademia dei Lincei il 2 gennaio 1876 T. 3° Serie 2 pag. 12, Egli ottiene diverse ptomaine, le quali oltre di precipitare col cloruro d'oro, col tannino e col bicloruro mercurico e non precipitare invece col tetracloruro di platino e con l'acido picrico differiscono in questo, che con l'acido iodidrico



iodurato l'una dà i cristalli fugaci sopradescritti, un'altra dà dei cristalli lunghi gialli verdicci, un'altra cristalli in piastrine rossacce gialle e l'altra infine in tavolette romboidali e bruno.

Ho cercato di studiare questa reazione con la neurina ed ho trovato, che si comporta in modo, che cambiandosi le condizioni dell'esperienza essa sola può dare origine ai cristalli fugaci, ai cristalli lunghi giallo verdicci, alle piastrine rossacce gialle e alle tavolette romboidali.

Se sotto il campo del microscopio si mette una goccia di soluzione di cloridrato di neurina purissima e vi si aggiunge, una gocciolina di acido iodidrico iodurato non molto concentrato, subito si vede tutto il campo del microscopio formato di cristalli diversamente incrociati, i quali istantaneamente si vanno dileguando, trasformandosi in tante goccioline rosso cupo. Se invece di usare il cloridrato si usa, come indica, precisamente il Selmi, una soluzione debolmente acetica di neurina e vi si aggiunge acido iodidrico iodurato diluito, si vede ugualmente il campo pieno di cristalli, che subito si trasformano in goccioline e dopo qualche tempo si vede tutto il campo formato di cristalli lunghi e gialli e piastrine rosacee, e ai bordi dei cristalli giallo verdognoli in prismi allungati l'uno staccato dall'altro. Se con pazienza si siegue per un certo tempo la reazione sotto il campo del microscopio, si vede nel primo momento una massa di cristalli, che istantaneamente si dileguano in tante piccolissime goccioline rosso cupo, le quali riunendosi, vanno mano a mano a portarsi verso i bordi, dove essendo più rapido lo svaporamento, incominciano a farsi angolosi o riunendosi a due o tre formano subito dei cristalli digitati di colore giallo carico: alcune altre di queste goccioline sempre ai bordi si allungano di molto fino a formare i cristalli prismatici verdognoli: infine quando lo svaporamento è inoltrato tutto il campo del microscopio è seminato di piastrine rosacee. A secondo le condizioni di preparazione e di diluizione dei liquidi cambia alquanto la formazione di questi cristalli.

Da questa esperienza nettamente ne consegue, che queste ploidine descritte non solo sono la medesima base, ma che hanno di comune questa reazione con la neurina.

Un'ultima somiglianza voglio ora mettere in chiaro.

Il Selmi come si vede nella memoria sopracitata, cioè: *sulle difficoltà che s'incontrano nel separare la morfina dal cervello* pag 45, per separare la morfina da un alcaloide cadaverico estratti insieme da un cervello putrefatto, ricorre ad un metodo semplicis-

simo. Basta agitare con acqua distillata l' alcool amilico adoperato nell'estrazione per così separare l'alcaloide cadaverico, che si scioglie in essa, dalla morfina, la quale resta sciolta nel solvente. Questo metodo semplicissimo, che egli poi generalizza in molti altri casi è così descritto dall'autore nella pag. sopracitata.

Il miscuglio del residuo dell'estrazione con barite si tratta con alcool amilico.

*« Si tiene in digestione dalla sera alla mattina seguente (in luogo tepido se la stagione è fredda) si decanta il liquido e si replica per altre due volte la digestione con nuovo alcoole amilico. Si uniscono i liquidi amilici, si filtrano per carta e si trattano con acqua distillata, dibattendo bene bene dentro canna di vetro, terminata in uno dei capi a cono, che si restringe a collo armato di chiave. Si pone la canna in sostegno, che la mantenga verticale, e si dà tempo all'acqua di separarsi dall' alcool amilico, indi si apre la chiavetta a fine di fare uscire tutta l'acqua; si replica altre due volte l'operazione.*

*« L'acqua, che fu dibattuta con l'alcoole amilico, possiede lieve reazione alcalina: contiene la sostanza produttrice di cristalli fuggaci ed alcune materie estrattive ».*

Questo carattere per cui col solo mezzo dell'acqua si arriva ad estrarre completamente ad un solvente un alcaloide è esclusivo delle basi eminentemente solubili, come sarebbero l'ammoniaca e tutti gli idrati di ammonio, alla cui serie appartiene la neurina.

In questa stessa memoria si osservano le difficoltà, che l'autore incontra a potere riconoscere la morfina in presenza di questa base cadaverica, per cui è stato obbligato a ricorrere al suo metodo semplicissimo di separazione.

Un fatto identico a me successe, come ho accennato nella mia nota sopracitata, con la stricnina.

Io aveva mescolata della stricnina a 100 rossi d'uova e su di essi fu eseguito il metodo di Stas, col quale sono arrivato a scoprire, dietro lunghe difficoltà, la più gran parte dell'alcaloide impiegato. Sul residuo dell'estrazione col metodo Stas volli seguire il metodo Drangendorff, per assicurarmi, se qualche po' di base fosse sfuggita col primo metodo.

Estrassi una base in quantità rilevante, la quale, tentata con tutti i modi, non mi ha fatto discernere la menoma traccia di stricnina, di modo che io aveva quasi esclusa la presenza di essa.

Per assicurarmi però feci il cloridrato di tutta la base estratta, lo sciolsi in 100 cc. d'acqua, lo resi alcalino con bicarbonato sodico

ed estrassti col cloroformio parecchie volte. Agitai questo solvente con soluzione diluitissima di acido cloridrico.

Svaporato il cloroformio non ebbi alcun residuo sensibile di reazione alcaloidica. La soluzione cloridrica invece svaporata lasciò un residuo piccolo scoloratissimo e che saggiato con tutti i reattivi generali e speciali ho potuto convincermi essere stricnina. Con questo mezzo dunque io ho separata la ptomaina dalla stricnina.

Entrambi siamo arrivati al medesimo scopo, servendoci di due proprietà diverse della medesima base. Il Selmi si è servito della solubilità della neurina nell'acqua, io invece fui tentato parecchie volte di servirmi dello stesso metodo, ma ho preferito quello della indecomponibilità dei cloridrati degli idrati d'ammonio dai bicarbonati alcalini, come più analiticamente esatto; sia perchè evito impiegare molto volume di liquido, sia perchè possono esserci anche altre basi alquanto solubili nell'acqua. E il tossicologo, che pur troppo si trova sempre in mezzo a casi analitici i più difficili, deve assolutamente stare in guardia da ogni menoma causa di perdita.

Quantunque le esperienze fisiologiche eseguite con sostanze nuove di cui la purezza non è constatata, lascino alquanto a desiderare, pur nondimeno fo qui seguire anche il confronto delle esperienze fisiologiche, per mostrare, che i risultati descritti da Selmi sono simili a quelli ottenuti da me colla neurina.

L'esperienza seguente mi è stata gentilmente fatta dal Dr. Angelo Celli, assistente nel Laboratorio di Anatomia patologica: è stata essa eseguita con il cloridrato di neurina purissimo ottenuto dal rosso d'uovo col metodo Dragendorff, di cui l'analisi del cloroaurato è stata avanti descritta. Ho preso gr. 1,5527 di questo cloroaurato lo sospesi in acqua distillata e vi feci passare una corrente d'idrogeno solforato sino a rifiuto. Il liquido fu filtrato e il solfuro d'oro completamente lavato. La soluzione di cloridrato di neurina fu svaporata a bagno maria sino a secchezza, ridisciolta in acqua, filtrata e di nuovo svaporata, finendo l'evaporazione completa nel vuoto. Il residuo cristallino fu sciolto in 10 cc. di acqua distillata ottenendo così una soluzione, il cui titolo corrisponde a gr. 0,049 di cloridrato di neurina per ogni centimetro cubico.

Rana di media grandezza molto vivace, cuore allo scoperto.

Ore 10,20. Iniezione sottocutanea (coscie) della soluzione titolata suddetta: un centimetro cubico.

Ore 10,21. La pupilla si va gradatamente dilatando.

Ore 10,22. Pulsazioni cardiache 36. Immobilità completa. Pupilla seguita a dilatarsi.

Ore 10,24. Pulsazioni 30. Il cuore viene riempito da una quantità di sangue, che va sempre diminuendo: stimolati gli arti superiori ed inferiori ed il tronco sono completamente immobili.

Ore 10,26. Le pulsazioni si fanno sempre più deboli: la dilatazione della pupilla è al massimo.

Ore 10,28. Pulsazioni 28. Scosse tetaniche generali. Le sistoli sono sempre più deboli ed il cuore si riempie sempre di minore quantità di sangue, tanto che appena si nota un cangiamento di colore. La sensibilità della cornea persiste.

Ore 10,30. Scosse tetaniche leggere e parziali del tronco e degli arti superiori. Movimenti fibrillari nelle dita degli arti inferiori. Le diastoli sono prolungate; il cuore nella sistole fa movimenti ondulatori quasi peristaltici: il ventricolo non si vuota completamente.

Ore 10,34. Pulsazioni 20. Spenta la sensibilità della cornea.

Ore 10,37. Pulsazioni 14.

Ore 10,50. A quando a quando il cuore si ferma e le sistoli sono rappresentate da movimenti ondulatori del ventricolo, intercalati con dei veri movimenti sistolici molto deboli.

Ore 10,55. I movimenti sistolici sono ridotti alla sola ondulazione ritmica della parete ventricolare. La pupilla si va gradatamente restringendo.

Ore 11. Le ondulazioni sistoliche si fanno sempre più rare e valutabili solo con grande accuratezza.

Ore 11,03. Sono cessate le contrazioni fibrillari ventricolari, ma si ripristinano stimolando il cuore meccanicamente.

Ore 11,11. Le dette contrazioni sono cessate. Stimolando la punta succede una contrazione generale ventricolare e poi diastole e riposo completo del cuore.

Saranno fra breve eseguite delle dettagliate ricerche fisiologiche.

Ecco i sintomi generali delle ptomaine del Selmi (Vedi trattato sulle ptomaine p. 45).

*« I sintomi, che si palesano negli animali avvelenati con esse sono la dilatazione della pupilla a cui in breve succede il restringimento, il rallentamento istantaneo e l'irregolarità delle pulsazioni cardiache, qualche moto convulsivo, lasciando il cuore smunto di sangue ed in sistoli dopo la morte ».*

Chiunque compara minutamente, come io ho fatto, i caratteri delle ptomaine del Selmi con quelli della neurina, non può non rimanere colpito dalla loro somiglianza. Ammessa la quale non si esclude, che con la putrefazione possano contemporaneamente formarsi altri alcaloidi.

È vero che Gauthier, Guareschi e Mosso, Brieger, Salkowski adoperando sostanze diverse ottennero diverse basi, ma essi hanno lavorato sopra grandi masse di sostanze ed in condizioni di putrefazione diverse da quelle del cadavere inumato. Potrebbe darsi che limitando le mie esperienze alla sola quistione tossicologica, come fece il Selmi, cioè ad un cervello, un fegato ecc. queste basi diverse potessero ridursi a delle tracce, incapaci d'intralciare le ricerche tossicologiche.

Io ritornerò su questo argomento dopo che avendomi potuto avere a mia disposizione un forte numero di cadaveri esumati in diverse epoche, sarò in grado di meglio chiarire questo argomento.

Roma. Istituto chimico, 28 luglio 1883.

### Studi sulla sparteina;

Nota preliminare di O. BERNHEIMER.

Dei tre alcaloidi naturali, privi d'ossigeno: coniina, nicotina e sparteina, quest'ultima è l'unica che sino ad ora non è stata l'argomento di studi profondi. Fu scoperta nell'anno 1851 da Stenhouse (1),

Mills che ne studiò poco tempo dopo il comportamento coll'ioduro d'etile, venne alla conclusione che alla sparteina<sup>a</sup> debbasi attribuire la formola d'una diamina terziaria.

Nella presente nota dò i risultati preliminari d'un tentativo d'ossidazione, come pure di alcune altre sue trasformazioni, onde riservarmi l'ulteriore studio di questo alcaloide, essendo la preparazione di una quantità cospicua di materiale congiunta a non piccole difficoltà.

La sparteina da me adoperata fu, con lievi modificazioni, preparata secondo le indicazioni di Stenhouse da una grande quantità di *Spartium scoparium*, che feci raccogliere nei dintorni di Roma. Essa presenta tutti i caratteri descritti da questo autore. Distilla dalla prima sino all'ultima goccia a 180-181° alla pressione 20 mm.

Una soluzione in alcool a 96 possiede un potere rotatorio  $[\alpha]_D = -14,6$  per la concentrazione 23,88 (temperatura 26°).

(1) Stenhouse, Ann. d. Chem. 78, pag. 15.

(3) Mills. d. Chem. 125, pag. 71.

L'analisi elementare diede i seguenti numeri:

gr. 0,2408 sostanza diedero gr. 0,6787 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2460 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 parti :

Trovato	Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2$
C = 76,87	76,92
H = 11,30	11,11
Stenhouse	e Mills trovano
C = 76,92	76,86
H = 11,09	11,44

Riscaldando l'alcaloide con acido cloridrico in tubo chiuso non ho potuto osservare scissione alcuna.

Sino alla temperatura di  $200^\circ$  la sostanza rimane in gran parte inalterata e solamente al disopra di questa temperatura si carbonizza in parte.

Il bromo agisce a freddo fortemente sull'alcaloide anche diluendo con molto etere anidro e ne risulta una massa rossa resinosa che poco si presta ad ulteriore studio.

Ho studiato l'azione dell'iodio mescolando le soluzioni eterree di una parte di sparteina con tre di iodio. La soluzione di iodio mano mano che si aggiunge si scolora e vi precipita una sostanza d'apparenza cristallina di colore nero. Separata dal liquido, lavata con etere per levarne le ultime tracce di iodio e sciolta nell'alcool bollente si separa tosto per raffreddamento in bellissimi aghi di color verde.

Questi cristalli sono insolubili nell'acqua e nell'alcool a freddo ma facilmente a caldo ed insolubili nell'etere. All'aria non si alterano punto. Riscaldando con potassa si ottiene sparteina.

Ricristallizzati parecchie volte dall'alcool bollente diedero all'analisi dei numeri, che corrispondono a quelli richiesti dalla formola d'un perioduro di sparteina.

gr. 0,3443 di sostanza diedero gr. 0,3952 di AgI.

gr. 0,2811 di sostanza diedero gr. 0,3054 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1185 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 parti:

Trovato	Calcolato per $\text{C}_{15}\text{A}_{26}\text{N}_2\text{I}_2$
C = 29,20	29,28
H = 4,68	4,22
I = 62,08	62,11

Ho tentato l'ossidazione dell'alcaloide per mezzo del permanganato potassico.

A 10 gr. di sparteina, trasformati in solfato perfettamente neutro e sciolti in  $\frac{1}{2}$  litro d'acqua, si aggiunge a poco a poco una soluzione di 70 gr. di permanganato potassico in 2 litri d'acqua. Mano mano che si aggiunge si scolora e solamente le ultime porzioni producono una colorazione, la quale sparisce riscaldando per poco tempo a bagno maria. Si separa per filtrazione dal perossido di manganese e le acque concentrate in una corrente d'acido carbonico lasciano un residuo semisolido colorato in bruno. L'alcool bollente estrae da questo i sali potassici degli acidi formati; e i quali furono scomposti coll'aggiunta di acido solforico diluito. Distillando il miscuglio in una corrente di vapore si ottiene un distillato il cui odore ricorda a quello degli acidi della serie grassa. Coll'aggiunta d'idrato baritico ottenni un sale d'apparenza cristallina, la cui quantità era troppo piccola per farne l'analisi.

L'acido non volatile coi vapori fu trasformato nuovamente nel sale potassico e precipitato da questa soluzione con nitrato d'argento.

Scomponendo il composto argentario con acido solforico e concentrando le acque a bagno maria dopo la separazione del solfuro d'argento, ne rimane una massa sciropposa colorata leggermente in bruno, la quale abbandonata per qualche tempo su acido solforico si trasforma in una massa cristallina. Essa ha reazione fortemente acida è insolubile nell'etere, scompone il carbonato di soda e dà con acetato di rame una colorazione verde. Si ottiene un precipitato bianco fioccoso trattando la soluzione acquosa del suo sale potassico con acetato di piombo; il quale però si scioglie in parte in un eccesso del reagente. L'acido si combina coll'acido cloridrico e fornisce con cloruro di platino un cloroplatinato di colore giallo e d'apparenza cristallina. La quantità d'acido ottenuto da 20 gr. di sparteina era tanto piccola che non ho potuto tentare dei metodi di purificazione.

Il sale argentario il quale ho ottenuto trattando la soluzione del sale baritico con nitrato d'argento, in forma d'un precipitato bianco gelatinoso, facilmente alterabile alla luce, diede all'analisi dei numeri che si avvicinano a quelli richiesti della formola d'un acido piridin-monocarbonico. Difatti distillando uno dei suoi sali con un eccesso di calce si ottiene una base volatile, che possiede tutti i caratteri della piridina.

Eseguendo questa reazione su più vasta scala spero di poter caratterizzare meglio questo acido e provarne l'identità con uno dei tre acidi conosciuti.

Coll'azione d'un ossidante meno energico spero di poter dimo-

strare in modo più esplicito il connesso di questo alcaloide colla piridina ; almeno sino a quel punto in cui si trovano le nostre cognizioni sulla costituzione della nicotina, alla quale somiglia anche per la sua azione fisiologica.

Roma. Istituto chimico.

---

**Sull'uso del solfato ferrico nell'assaggio degli ioduri  
mescolati con cloruri e bromuri alcalini;**

**di ALFREDO CAVAZZI**

---

Sotto questo titolo è pubblicato negli Atti dell'Accademia della Scienze di Bologna un mio lavoro che fu letto nell'adunanza dei 25 maggio 1882. In esso ricordo che il Duflos prima d'ogni altro applicò la soluzione bollente di cloruro ferrico neutro all'assaggio degli ioduri, e dimostro che questo metodo si può soltanto esercitare sui miscugli di cloruri e ioduri alcalini, mentre la presenza dei bromuri porta successivamente uno svolgimento di iodio e di bromo.

Tale inconveniente non si verifica colla soluzione di solfato ferrico che sia stato riscaldato ad una temperatura poco inferiore al rosso scuro, a fine di averlo privo affatto di acido libero. Ma il solfato ferrico calcinato è poco solubile nell'acqua calda ed in essa facilmente si decompone. A ciò si rimedia mettendo a profitto un fatto importante scoperto da Barreswill, cioè che la presenza di piccola quantità di solfato ferroso facilita molto la soluzione del solfato ferrico nell'acqua calda comunicandogli inoltre un grado notevolissimo di stabilità. Di fatti gr. 2 di solfato ferrico misti con gr. 0,1 a gr. 0,2 di solfato al minimo si sciolgono subito in soli 25 c.c. di acqua bollente.

Facendo bollire questa soluzione con un miscuglio di cloruri, bromuri e ioduri alcalini, si ha isolato soltanto il iodio, qualunque sia la proporzione dei tre sali e la quantità del solfato ferrico che si impiega. I vapori che distillano sono pure privi di acido cloridrico e di acido bromidrico.

Si mette il miscuglio salino (neutro) da analizzare entro matraccino di vetro colla soluzione di solfato ferrico. Il tappo che chiude il matraccio porta due tubi: uno ad imbuto, l'estremità inferiore del quale arriva presso il fondo del recipiente e pesca nella solu-



zione: l'altro, piegato ad angolo retto si congiunge con altro tubo foggato pure a squadra. La branca più lunga di questo arriva vicino al fondo di un cilindro di vetro con piede, contenente 20 cc. circa di soluzione di idrossido di potassio ben puro. Il tappo che chiude il cilindro porta un secondo tubo col quale è messo in comunicazione con un aspiratore che serve a far passare una corrente di aria nel matraccino e nel cilindro.

Quando l'aspiratore funziona, si fa bollire la soluzione del matraccino con lampada a spirito. Il iodio reso libero volatilizza ed è trasportato dal vapor d'acqua e dalla corrente di aria nella soluzione alcalina del cilindro, convertendosi in ioduro e iodato di potassio.

L'ebollizione deve essere protratta per lo spazio di 4 ore.

Il tubo a imbuto serve al doppio ufficio di introdurre acqua bollente nel matraccino per rimpiazzare quella che distilla, e al caso per aggiungere nuova soluzione di solfato ferrico, se la prima fosse stata insufficiente per spostare tutto il iodio.

Finito il riscaldamento, si mette la soluzione alcalina del cilindro entro crogiuolo di porcellana con grossi fili o sabbia di alluminio, e si riscalda a blando calore. L'idrogeno nascente riduce ben presto il iodato in ioduro. Nel liquido alcalino si versa allora nitrato d'argento, poi acido nitrico in eccesso, e si pesa il ioduro d'argento debitamente condizionato.

Io trovo questo processo molto semplice ed esatto.

**Studi sui composti della serie del pirrolo.  
L'acetilpirrolo ed il pseudoacetilpirrolo.**

**Sesta memoria di G. L. CIAMICIAN e M. DENNITZ.**

Nel 1877 R. Schiff (1) descrisse una sostanza cristallizzata fondente a 90°, che egli ottenne riscaldando il pirrolo con anidride acetica. Questo corpo fu da lui riguardato come il derivato acetilico del pirrolo, nel quale dunque l'acetile è sostituito all'idrogeno del gruppo imidico. I risultati delle nostre esperienze dimostrano, che la sostanza ottenuta da R. Schiff non ha questa costituzione, ma che invece il radicale acetilico è legato al carbonio.

(1) Berl. Ber. X, 1500.

Noi vogliamo chiamare perciò questo composto:

« *Pseudoacetilpirrolo* »,

per distinguerlo dal suo isomero, *il vero acetilpirrolo*, che è liquido, e che si forma pure, assieme al primo, abbenchè in più piccola quantità, per l'azione dell'anidride acetica sul pirrolo.

Per preparare e separare queste sostanze noi abbiamo seguito la seguente via, che dà dei rendimenti abbastanza soddisfacenti.

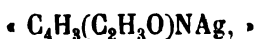
Si riscaldano in un apparecchio a ricadere, in un bagno ad olio per sei ore (non è vantaggioso di riscaldare più oltre), 50 gr. di anidride acetica e 60 gr. di acetato sodico fuso di fresco. Si distilla il contenuto del pallone, che è formato da una massa nera, semisolido e cristallina, a pressione ridotta a b. m.—Il liquido che distilla è leggermente colorato in giallo, e contiene, oltre all'eccesso di anidride acetica, pirrolo inalterato e piccole quantità dei composti acetilici; esso serve per una nuova preparazione. Il residuo è una massa cristallina gialla e bruna che viene trattata con acqua e distillata in una corrente di vapore. Passa un olio più pesante dell'acqua del quale parleremo più sotto. Quando il liquido che passa incomincia a deporre dei cristalli per raffreddamento, si interrompe l'operazione. Il liquido che resta nel pallone di distillazione è colorato in rosso-bruno, e contiene quasi tutto il pseudoacetilpirrolo disciolto, se la quantità di acqua era sufficiente; se l'acqua è in difetto una parte di esso resta indissolto in forma d'un olio nero e pesante. Si aggiunge dunque se è necessario dell'altra acqua fino a sciogliere tutto il pseudoacetilpirrolo e si fa bollire la soluzione con mero animale. Dal filtrato si depongono per lo più dopo 24 ore dei bellissimi aghi lunghi parecchi centimetri, che si purificano facilmente facendoli cristallizzare due o tre volte dall'acqua bollente. Essendo il pseudoacetilpirrolo abbastanza volatile col vapor acqueo, non si possono concentrare le acque madri per ricavare le notevoli quantità di materia che contengono; queste vengono perciò estratte con etere e purificate nel modo sopra indicato. Da 50 gr. di pirrolo si ottengono così 20 gr. di pseudoacetilpirrolo purissimo; esso fonde a 90°, bolle a 220° (temperatura non corretta) e corrisponde nelle sue proprietà fisiche, alla sostanza descritta da R. Schiff.

Questa sostanza, che noi chiamiamo pseudoacetilpirrolo, non si scompone, però, come dice R. Schiff nella sua memoria, in acido acetico e pirrolo (1) per ebollizione con potassa. Essa si scioglie più

(1) Loco cit. pag. 1502.

facilmente nella potassa che nell'acqua; bollendo per alcune ore la sua soluzione in potassa concentratissima si ottiene per raffreddamento una massa solida, bianca, che è forse il composto potassico, che si ridiscioglie diluendo con acqua; l'etere estrae da questa soluzione il pseudoacetilpirrolo inalterato:

Trattando la soluzione del pseudoacetilpirrolo in acqua bollente, con una soluzione concentrata di nitrato d'argento ed aggiungendo alcune gocce d'ammoniaca, si ottiene dopo poco tempo un precipitato bianco e cristallino che ha la composizione:



come lo dimostra la seguente analisi:

I. gr. 0,3804 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,1894 di Ag.

II: gr. 0,3066 di sostanza seccata ecc. diedero gr. 0,3760 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0797 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_4\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NAg}$
	I	II
Ag	49,79	—
C	—	33,44
H	—	2,89
		50,00
		33,33
		2,78

Questo comportamento del composto fondente a  $90^\circ$  non si può, a parer nostro, spiegare altrimenti, che ammettendo che il radicale acetilico sia entrato nel nucleo del pirrolo e che l'idrogeno imidico sia ancor libero.

Guidati da questo concetto noi abbiamo perciò ossidato il pseudoacetilpirrolo nella speranza di ottenere o l'acido chetonico della formula  $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CO COOH})\text{NH}$  oppure un acido carbopirrolico.

Le nostre supposizioni sono state confermate dall'esperienza e l'acido di cui diamo qui sotto la descrizione ha realmente la formula.



La via da noi seguita per ottenere questo corpo è la seguente. Si sciolgono 5 gr. di pseudoacetilpirrolo, (è vantaggioso di non ossidare più di 5 gr. per volta) in 500 cc. d'acqua aggiungendo un poco di potassa e riscaldando il liquido, e si versa nella soluzione ancor calda a poco a poco una soluzione, fatta a caldo, di 14 gr. (calcolato 14,5 gr.) di permanganato potassico in mezzo litro d'acqua. L'ossidazione avviene prontamente e solo in ultimo si fa bollire il

liquido per alcuni minuti per rendere completa la riduzione del camaleonte. Si filtra e si svapora la soluzione, che è colorata leggermente in giallo, per ridurla ad un più piccolo volume, ciò che può farsi senza tema di scomporre il nuovo acido. Prima di procedere all'estrazione di questo, bisogna allontanare quella piccola parte di pseudoacetilpirrolo che sempre si sottrae all'ossidazione; si agita perciò con etere la soluzione alcalina avanti di metterla a svaporare, perchè altrimenti una buona parte di questo si volatilizzerebbe durante lo svaporamento. Da 10 gr. di pseudoacetilpirrolo se ne riottengono 2 gr.

La soluzione concentrata, che ha un colore giallo scuro, viene acidificata con acido solforico diluito ed agitata molte volte con etere perchè è molto difficile di estrarre il nuovo corpo dalla soluzione acquosa. Con 12 fino a 14 estrazioni si riesce ad esaurire il liquido in modo da non trascurare che delle tracce di materia.

La distillazione dell'estratto eterico deve essere fatta con cura e soprattutto bisogna evitare lo svaporamento a secchezza, perchè il prodotto greggio si scompone in gran parte alla temperatura del b.m. Si distilla l'etere dunque fino ad ottenere una soluzione molto concentrata, che si chiarifica bollendola con carbone animale, e si lascia poi svaporare spontaneamente. Il residuo è formato da croste cristalline d'un colore giallo, che all'aria diventano brune. Da 10 gr. di pseudoacetilpirrolo se ne ottengono 8 gr. Nell'ossidazione si forma inoltre acido acetico e carbonico.

Per purificare il nuovo acido lo si fa cristallizzare dal benzolo bollente scolorando la soluzione con carbone animale. Un grave inconveniente in questo modo d'operare, è però la proprietà del composto ottenuto nel modo descritto, di fondere sotto il benzolo bollente con parziale scomposizione, formando un liquido quasi nero che non si scioglie che incompletamente nel benzolo. Per raffreddamento si ottengono degli aghi aggruppati, leggermente gialli, che fondono con scomposizione a 74-76°. Il composto così ottenuto contiene però acqua di cristallizzazione che perde nel vuoto sull'acido solforico ed anche stando sul cloruro di calcio in un essiccatore.

Una determinazione, fatta con la materia cristallizzata due volte dal benzolo, seccata fra carta e poi lasciata nel vuoto sull'acido solforico fino ad ottenere un peso costante, diede i seguenti numeri, che concordano con quelli calcolati per una molecola d'acqua.

gr. 2,7108 di materia perdettero gr. 0,3118 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{OH}_2$
$\text{OH}_2$	11,50	11,46

L'acido deacquificato ha un colore giallo limone intenso, e non fonde più sotto il benzolo bollente, perciò è conveniente di deacquificare subito il prodotto gregio prima di farlo cristallizzare dal benzolo.

L'acido deacquificato fu fatto cristallizzare più volte, sciogliendolo nel benzolo bollente, nel quale non è molto facilmente solubile, ottenendo così una soluzione gialla che fu fatta bollire con nero animale. Per raffreddamento si ottengono piccoli aghi gialli finissimi aggruppati, che anche dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo mantengono questo colore. Essi incominciano a scomporsi verso i  $113^{\circ}$ - $115^{\circ}$  senza avere un punto di fusione ben determinato. Messi sull'acqua diventano istantaneamente bianchi.

Le analisi fatte colla sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diedero i seguenti numeri:

I. gr. 0,3340 di materia dettero gr. 0,6251 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1093 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,2960 di materia dettero gr. 0,5618 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1078 di  $\text{OH}_2$ .

	trovato		calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$
	I	II	
C	51,04	51,76	51,80
H	3,63	4,05	3,60

L'acido deacquificato è poco solubile nell'acqua fredda, per riscaldamento si scioglie formando una soluzione leggermente gialla; questa soluzione dà con cloruro ferrico un coloramento rosso intenso, e non precipita coll'acetato di piombo. Riscaldando l'acido con calce spenta si ottiene probabilmente il pirrolo, almeno si nota facilmente il suo odore caratteristico e la reazione con la scheggia d'abete bagnato d'acido cloridrico.

Riscaldando il nuovo acido, con acido cloridrico avviene una reazione caratteristica che può servire a riconoscere il nuovo composto. Si forma subito una soluzione d'un colore rosso-carminio intensissimo che somiglia non poco ad una soluzione d'eosina. Aggiungendo una base, il liquido prende un coloramento giallo-verde, e ridiventa rosso acidificandolo.

Trattando la soluzione acquosa dell'acido con una soluzione di nitrato d'argento si ottiene un precipitato bianco e cristallino del

*Sale argentario.* Esso è solubile nell'acqua bollente e cristallizza per raffreddamento in aghi senza colore, che seccati nel vuoto sull'acido solforico diedero all'analisi i seguenti numeri:

gr. 0,3264 di materia dettero gr. 0,1431 di Ag.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_3(CO\ COOAg)NH$
Ag	43,84	43,90

Noi ci riserbiamo lo studio ulteriore di questo acido, come pure quello dei composti che si ottengono dal pirrolo per l'azione dell'anidride acetica e di altre anidridi.

L'olio suaccennato, che si ottiene distillando con vapor acqueo il prodotto dell'azione dell'anidride acetica ed acetato sodico sul pirrolo, è formato precipuamente dal vero

*« Acetilpirrolo ».*

Per purificare questo composto si separa l'olio dall'acqua, lo si dissecca sul cloruro di calcio e lo si sottopone alla distillazione frazionata. Il liquido passa fra  $160^\circ$  e  $222^\circ$ ; la piccola parte che distilla sopra i  $200^\circ$  si solidifica completamente, e non è altro che pseudo-acetilpirrolo, il quale essendo un po' volatile col vapore acqueo, passa assieme all'olio che descriviamo.

Dopo un lungo frazionamento del liquido bollente fra  $160^\circ$  e  $200^\circ$ , si riesce a separare una frazione che distilla costantemente fra  $176^\circ$  e  $180^\circ$ , la maggior parte della quale bolle a  $177^\circ$ - $178^\circ$ . Questa frazione ha la stessa composizione del corpo scoperto da R. Schiff, e come si vedrà più sotto, deve essere riguardata come il vero composto acetilico del pirrolo.

gr. 0,2647 di materia diedero gr. 0,6378 di  $CO_2$  e gr. 0,1661 di  $OH_2$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_4N.C_2H_3O$
C	65,71	66,05
H	6,97	6,42

Si può ottenere il vero acetilpirrolo in maggiori quantità facendo agire il cloruro d'acetile sul composto potassico del pirrolo.

Il cloruro d'acetile reagisce violentemente sul composto pirrol-potassico e lo resinifica, si diluisce perciò il reattivo con etere anidro. Si pone in un pallone, con apparecchio a ricadere 30 gr. di  $C_4H_4NK$  stemperato in 250 c.c. d'etere anidro e si fa gocciolare la quantità necessaria di cloruro d'acetile diluito con 50 c.c. d'etere. Il liquido si riscalda spontaneamente fino all'ebollizione in modo che è necessario di raffreddare esternamente il pallone. Dopo circa 15 minuti la reazione è terminata, ed il liquido, e massime il de-

posito solido di cloruro potassico, che si è formato, hanno un colore rosso vivo. Si distilla l'etere a b. m. ed il residuo, una massa resinosa rosso-bruna, viene trattata con acqua e distillato con vapore; passa un olio più pesante dell'acqua, che viene separato dalla medesima, seccato con cloruro di calcio e sottoposto alla distillazione frazionata. A 130° passano alcune gocce di pirrolo rigenerato, ma la maggior quantità del prodotto bolle fra 170° e 180°. Da 30 gr. di composto potassico si ottengono 12 gr. di questo liquido. Dopo una serie di distillazioni la maggior parte di questo bolle fra 177° e 178°. Le ultime gocce che restano nel palloncino si solidificano parzialmente dopo qualche giorno.

Il residuo della distillazione con vapor acqueo fu bollito con carbone animale, e dal liquido filtrato si ottiene per agitazione con etere 1 gr. (da 30 gr. di  $C_4H_4NK$ ) di pseudoacetilpirrolo impuro.

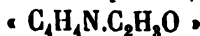
Il composto bollente a 177°-178° è identico a quello ottenuto per azione dell'anidride acetica ed acetato sodico sul pirrolo.

gr. 0,2182 di materia diedero gr. 0,5278 di  $CO_2$  e gr. 0,1288 di  $OH_2$ .

	trovato	calcolato per $C_4H_4N.C_2H_5O$
C	65,97	66,05
H	6,56	6,42

Il liquido bollente a 177°-178° ha un odore caratteristico differente affatto da quello del vapore del pseudoacetilpirrolo, è quasi insolubile nell'acqua, ma dà con una soluzione acquosa di cloruro mercurico un precipitato bianco. Si scioglie nella soluzione di nitrato d'argento, che riduce dopo qualche tempo. Il suo vapore arrossa una scheggia di legno bagnata con acido cloridrico; trattato con questo reattivo si resinifica. Non si scioglie nella potassa acquosa, ma facendolo bollire con questa si scinde facilmente in pirrolo ed acido acetico.

Questo comportamento ci fa credere che il liquido bollente a 178° sia il vero composto acetilico del pirrolo, ed abbia la formola



#### AZIONE DEL BROMO SUL PSEUDOACETILPIRROLO.

R. Schiff descrisse nella memoria già citata un composto d'addizione con due atomi di bromo, che lui ha creduto ottenere, facendo agire una molecola di bromo sul pseudo-acetilpirrolo in soluzione di acido acetico glaciale; non avendo noi ottenuto in questo

modo, che dei prodotti di sostituzione pubblichiamo i risultati delle nostre esperienze.

Facendo agire il bromo, anche in quantità esattamente stechiometriche, sul pseudoacetilpirrolo in soluzione d'acido acetico glaciale, si ottengono sempre dei miscugli di diversi composti la cui separazione è molto difficile. La via che noi descriviamo è quella che dopo vari tentativi ci è sembrata la più adatta a raggiungere lo scopo.

*Monobromopseudoacetilpirrolo* ( $C_6H_5BrNO$ ).

Si sciolgono a freddo 10 gr. di pseudoacetilpirrolo purissimo in poco più della quantità necessaria di acido acetico glaciale, e si aggiungono 14 gr. di bromo sciolto in una piccola quantità dello stesso solvente. Il liquido si riscalda, emette acido bromidrico e prende un color rosso più o meno intenso a seconda della concentrazione; dopo poco tempo, se la diluizione è conveniente, si forma un precipitato (A) di cristalli bianchi. Si filtra e si lava con poco acido acetico glaciale perchè il composto è molto facilmente solubile in questo solvente. Del filtrato (B) diremo più sotto.

Il precipitato (A) viene posto nel vuoto sulla calce per eliminare l'acido bromidrico ed acetico e poi sciolto nell'alcool. La soluzione alcoolica è per lo più colorata e viene versata nell'acqua; non si ottiene che un leggerissimo precipitato d'una materia che per ora trascureremo essendo più copiosamente contenuta nel filtrato segnato con (B). Si agita la soluzione acquosa filtrata con etere e si fa cristallizzare il residuo dell'estratto eterico, che è formato dal monobromocomposto e dal pseudoacetilpirrolo inalterato, alcune volte dall'acqua bollente aggiungendo carbone animale. Si riesce così facilmente a separare queste due sostanze, essendo il monobromocomposto molto meno solubile nell'acqua fredda del pseudoacetilpirrolo.

I cristalli così ottenuti sono aghi appiattiti lunghi e senza colore che somigliano molto a quelli del pseudoacetilpirrolo. Essi fondono a  $107^{\circ}$ - $108^{\circ}$ .

gr. 0,2261 di materia dettero gr. 0,2263 di  $AgBr$ .

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_5BrNO$
Br	42,55	42,55

Il filtrato (B) si versa nell'acqua, ottenendo così un abbondante precipitato bianco che si separa dal liquido per filtrazione. Quest'ultimo contiene oltre a piccole quantità di pseudoacetilpirrolo inalterato, il monobromocomposto mescolato alla materia contenuta nel



precipitato. Questo è forse probabilmente un miscuglio di monobromo e bibromo-pseudoacetilpirrolo che non siamo riusciti a separare.

Esso si presenta dopo alcune cristallizzazioni dall'alcool bollente in forma di piccoli aghi bianchi che stando esposti alla luce diventano gialli, e che fondono a  $118^{\circ}$ - $120^{\circ}$ .

Le analisi fatte con i prodotti di due diverse frazioni diedero i seguenti numeri:

I. gr. 0,2133 di materia diedero gr. 0,2608 di AgBr.

II. gr. 0,1415 di materia diedero gr. 0,1756 di AgBr.

In 100 parti:

trovato		calcolato per	
		$C_6H_5BrNO$	$C_6H_5Br_2NO$
I	II		
Br 52,08	52,78	42,55	59,92

*Bibromopseudoacetilpirrolo* ( $C_6H_5Br_2NO$ ).

Si aggiunge ad una soluzione di pseudoacetilpirrolo in acido acetico glaciale una quantità corrispondente a due molecole di bromo sciolto nello stesso solvente. Risulta un liquido colorato leggermente in giallo che emette acido bromidrico, e che si versa nell'acqua.

Si ottiene un precipitato bianco che si filtra e si scioglie nell'alcool bollente, aggiungendo carbone animale. Per raffreddamento si ottengono piccoli aghi che dopo alcune cristallizzazioni fondono a  $145^{\circ}$ - $147^{\circ}$ . Essi hanno una composizione che si avvicina a quella del bibromopseudoacetilpirrolo, ma contengono però ancora, come lo dimostra la seguente analisi, piccole quantità di un composto più bromurato, dal quale non siamo riusciti a separarli.

gr. 0,2463 di materia diedero gr. 0,3540 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolate per $C_6H_5Br_2NO$
Br	61,16	59,92

Il bibromopseudoacetilpirrolo puro si ottiene però facilmente dalle soluzioni alcooliche madri, dalle quali sono separati i suddetti cristalli. Si svaporano a secchezza queste soluzioni e si fa cristallizzare il residuo dall'acqua bollente, in cui si scioglie difficilmente, scolorando la soluzione con carbone animale. Per raffreddamento si ottiene un deposito formato da piccoli aghi bianchi che ingialliscono lievemente stando esposti alla luce, e che dopo alcune cristallizzazioni fondono a  $143$ - $144^{\circ}$ .

Essi hanno la composizioni d'un bibromoacetilpirrolo.

I. gr. 0,1795 di materia dettero gr. 0,2535 di AgBr.

II. gr. 0,3245 di materia dettero gr. 0,3190 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0637 di OH<sub>2</sub>.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> NO
	I	II	
Br	60,09	—	59,92
C	—	26,81	26,97
H	—	2,15	1,87

Le acque madri contengono tracce di pseudoacetilpirrolo inalterato.

Il monobromo ed il bibromo-pseudoacetilpirrolo si sciolgono facilmente nella potassa acquosa e precipitano inalterati aggiungendo un acido alla soluzione.

*Pentabromopseudoacetilpirrolo* [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>NO].

Se si fa agire su di una soluzione di pseudoacetilpirrolo in acido acetico glaciale una quantità di bromo corrispondente a quattro molecole, si ottiene un liquido colorato in rosso, che si riscalda lievemento a b. m. per rendere completa la reazione. Dopo poco tempo, se si ha evitato un eccesso di acido acetico glaciale, si depongono per raffreddamento piccoli aghi senza colore che si separano dal liquido per filtrazione. Per purificarli si fanno cristallizzare alcune volte dall'acido acetico glaciale bollente, nel quale sono poco solubili a freddo ma molto a caldo. Essi fondono a 200° ed hanno la composizione di un pentabromopseudoacetilpirrolo.

I. gr. 0,1178 di materia diedero gr. 0,2189 di AgBr.

II. gr. 0,5796 di materia diedero gr. 0,3075 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0259 di OH<sub>2</sub>.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> NO
	I	II	
Br	79,07	—	79,36
C	—	14,47	14,28
H	—	0,50	0,40

Il liquido dal quale si sono deposti i cristalli analizzati contiene dei composti meno bromurati che precipitano dalla soluzione acetica aggiungendovi dell'acqua.

Anche adoperando maggiori quantità di bromo non si riesce,

per questa via, a sostituire nel pseudoacetilpirrolo il sesto atomo di idrogeno disponibile, probabilmente bisognerebbe riscaldare con bromo in tubi chiusi.

La formazione del pentabromopseudoacetilpirrolo serve pure a confermare la costituzione di questo composto: in quanto alla distribuzione del bromo nei tre composti descritti, il bromo potrebbe sostituire prima l'idrogeno del nucleo del pirrolo e poi per ultimo anche quello del residuo acetilico; le formole sarebbero dunque probabilmente le seguenti:

Monobromopseudoacetilpirrolo:  $C_4H_2Br(C_2H_3O)NH$

Bibromopseudoacetilpirrolo:  $C_4HBr_2(C_2H_3O)NH$

Pentabromopseudoacetilpirrolo:  $C_4Br_3(C_2Br_2HO)NH$ .

Roma, Istituto Chimico.

### **Il solfato di paratoluidina quale reattivo dell'acido nitrico;**

**di ANTONIO LONGI.**

Quando sopra soluzioni di paratoluidina nell'acido solforico concentrato si versa acido nitrico, si forma in prima una colorazione bleu che passa dipoi al violetto, al rosso, ed infine al giallo bruno. Rosenstiehl (1) e Lauth (2) impiegarono perciò l'acido nitrico per scoprire la paratoluidina nella soluzione delle diverse basi aromatiche nell'acido solforico concentrato.

Io ho studiato questa stessa reazione dal punto di vista della ricerca dell'acido nitrico ed ho ottenuto risultati ottimi.

Se si mescolano poche gocce di soluzione di solfato di paratoluidina con un liquido contenente nitrati e dopo si aggiunge acido solforico ordinario, in volume uguale alla soluzione nitrica ed in modo che si formino due strati distinti, al piano di separazione dei due liquidi si manifesta subito una colorazione rosso intensa che dopo lungo tempo passa al giallo scuro.

Impiegando nello stesso modo il solfato di paratoluidina con soluzioni di clorati, bromati, iodati, cromati, permanganati, anziché ottenere la colorazione rossa, si ottiene una colorazione bleu inten-

(1) Ann. de Chim. et de Phys. t. XXV, p. 233.

(2) Wurtz-Diction. de Chim. t. II, p. 843.

sissima, e tanto, che essa maschera completamente la reazione dei nitrati, quando nel liquido da saggiare ne siano contenuti insieme ancora a piccole quantità dei sali nominati.

La soluzione di solfato di anilina, impiegata nello stesso modo, non dà colorazione alcuna; però se i sali delle due basi si adoperano mescolati, si osserva che la colorazione rossa è più intensa e sensibile. Come reattivo perciò invece della paratoluidina pura si può impiegare, e con vantaggio, una soluzione di olio greggio di anilina nell'acido solforico diluito.

Allo scopo di determinare la sensibilità di questo reattivo, io ho fatta la ricerca dell'acido nitrico in soluzione di nitrato potassico di vario titolo, ed ho riscontrato che esso è ancora sensibile per scoprire acido nitrico in un liquido che ne contenga appena  $\frac{1}{32000}$ .

Ho voluto confrontare la sensibilità di questo reattivo con quella di alcuni altri già proposti.

La crisanilina già proposta da W. Hofmann (1) è appena appena sufficiente a scoprire  $\frac{1}{1000}$  di acido nitrico.

Il solfato ferroso può essere suscettibile di sensibilità differente secondo il differente modo di impiegarlo. Il solfato ferroso in soluzione concentrata, versato nella mescolanza fredda di 1 v. di soluzione nitrica ed 1 v. di acido solforico concentrato, può scoprire fino ad  $\frac{1}{2000}$  di acido nitrico.

Se invece alla soluzione nitrica si aggiunge un egual volume di acido solforico concentrato, in modo che i due liquidi non si mescolino, e quindi alcuni frantumi cristallini di buon solfato ferroso, essi possono scoprire fino ad  $\frac{1}{8000}$  di acido nitrico.

Coll'indaco si può scoprire fino ad  $\frac{1}{64000}$ ; e per la reazione della potassa caustica insieme colla polvere di zinco, reazione per la prima volta proposta da P. Tassinari e P. Piazza (2), si può scoprire fino ad  $\frac{1}{160539}$  di acido nitrico.

La brucina fu fino ad ora ritenuta per il più sensibile reattivo dell'acido nitrico. Kersting (3), che impiegò questo reattivo in soluzione acquosa ad  $\frac{1}{1000}$ , giunse a poter scoprire fino a  $\frac{1}{100000}$  di acido nitrico. Se invece si versa in una soluzione nitrica acido solforico concentrato in cui fu disciolta una piccola quantità di brucina, si ottiene la nota colorazione rossa ancora per liquidi che contengono solo  $\frac{1}{256000}$  di acido nitrico.

(1) Comp. rend. t. LV, p. 817.

(2) Nuovo Cimento 1856, t. II, p. 456.

(3) Ann. de Chem. e Phys. t. CXXV, p. 254.

La sensibilità della brucina viene enormemente sorpassata dalla difenilammina. Essa forma coll'acido nitrico o nitroso disciolti in acido solforico o cloridrico concentrati un prodotto di ossidazione così intensamente colorato in bleu, che sono sufficienti appena tracce di acido nitroso o nitrico per ottenere una reazione visibile. E. Kopp (1) utilizzò questa reazione per scoprire i prodotti nitrosi nell'acido solforico commerciale ed assicurò che essa è per lo meno così sensibile quanto quella del solfato ferroso. Io ho provato che la difenilammina può servire a scoprire l'acido nitrico nelle sue soluzioni acquose.

Mescolando alla soluzione nitrica poche gocce di solfato di difenilammina e quindi aggiungendo uno strato di acido solforico concentrato, si forma una bellissima colorazione bleu assai persistente. In questo modo operando, si ha sempre una colorazione visibilissima con soluzioni di acido nitrico ad  $\frac{1}{1500000}$ , e la reazione non comincia ad essere incerta che con soluzioni aventi un titolo prossimo ad  $\frac{1}{2000000}$ .

Se il reattivo che io propongo, la paratoluidina, non è così sensibile come la brucina e la difenilammina, nondimeno a questi due ultimi è da preferirsi, perchè oltre a non dare la stessa colorazione cogli acidi clorico, bromico, iodico ecc., non la dà nemmeno col nitroso.

Quando ad una soluzione di un nitrito, si aggiunge soluzione solforica di paratoluidina e quindi acido solforico, come di sopra fu detto, si ottiene, se la soluzione del nitrito è discretamente concentrata, una colorazione giallo bruna; se essa è diluita, si ottiene una colorazione appena gialla, la quale però dopo qualche tempo passa al rosso per la trasformazione in acido nitrico di una parte dell'acido nitroso liberato. Questo reattivo potrà servire dunque a differenziare i nitrati dai nitriti. Quando si tratti di compiere questa ricerca, si dovrà in prima diluire di assai la soluzione da saggiare, e si dovrà osservare se per la reazione accennata si formi, fino dal primo istante, la colorazione rossa caratteristica dei nitrati. Di questa reazione però non possiamo far conto quando si tratti di ricercare un nitrato mescolato a grandi quantità di nitrito, perchè la colorazione giallo-bruno che si produce, maschera completamente la colorazione rossa dell'acido nitrico. In questo caso si può ricorrere alla scomposizione dell'acido nitroso per mezzo dell'urea già

(1) Berich. de deut. chem. Gesell. V, 1872, p. 283.

proposta dal Piccini (1), ma modificando un poco il metodo, io preferisco di aggiungere un eccesso di urea alla soluzione contenente il nitrito e quindi a poco a poco acido acetico, fino a che a freddo non si manifesti più sviluppo di gas, di riscaldare ed evaporare di poi a bagno maria e nella soluzione del residuo ricercare l'acido nitrico.

Pisa, dal laboratorio di Chimica generale della R. Università. Agosto 1883.

---

**Ricerca dell'acido nitrico in presenza di altri acidi  
che possono mascherare le sue reazioni;**

**di ANTONIO LONGI.**

---

La ricerca dei nitrati riesce spesso malagevole ed incerta quando essi si trovino in una mescolanza complessa contenente ioduri bromuri e sali ossigenati come clorati, bromati, iodati, cromati ecc. Io mi sono occupato di tale ricerca ed oggi quindi propongo un metodo, il quale ha per base principale la riduzione degli acidi ossigenati e la eliminazione del bromo e più specialmente dell'iodio. Dopo essermi assicurato che per il trattamento di soluzioni di un nitrato con soluzioni di acido solforoso, rimane sempre l'acido nitrico o tal quale o sotto forma di composto solforoso-nitrico capace di essere poi scoperto dai reattivi propri dell'acido nitrico, io compio la riduzione degli acidi ossigenati per mezzo dell'acido solforoso. La eliminazione del bromo e dell'iodio la ottengo applicando la reazione di G. Vortmann (2).

Nel fare questi esperimenti mi sono accorto che, quando si riscaldano soluzioni nelle quali siano sali ammoniacali ed uno dei sali ossigenati sopra citati, una parte dell'ammoniaca si trasforma in acido nitrico: è necessario perciò compiere la riduzione dei sali ossidanti prima di riscaldare la soluzione. Mi sono assicurato però che il biossido di piombo non esercita questa azione sui sali ammoniacali in soluzione acetica.

Il metodo che io propongo è quindi il seguente:

(1) Gaz. ch. vol. IX, p. 395.

(2) Berichte d. deut. chem. Gesell. XIII. p. 2024.—Zeitsch. f. analy. Chem. XIX, p. 343.

« Se la soluzione nella quale si deve ricercare l'acido nitrico, ha reazione acida, si neutralizza con carbonato sodico e quindi si tratta con soluzione di anidride solforosa fino a che l'odore di questa rimanga persistente. Compiuta che sia la riduzione, e quando perciò i sali ammoniacali non potranno essere più convertiti in acido nitrico si riscalda moderatamente per scacciare una parte dell'anidride solforosa eccedente e quindi si aggiunge a poco a poco carbonato sodico fino a reazione leggermente alcalina e si fa bollire per precipitare il cromo e gli altri metalli pesanti: si separa dunque il precipitato, se se ne è formato, ed il liquido si acidula con acido acetico. Si filtra se occorre: al liquido si aggiunge una discreta quantità di acido acetico e di puro biossido di piombo e si fa bollire fino a che, per un'ultima aggiunta di acido acetico e biossido di piombo, i vapori non colorino più in nessun modo una cartolina amidata. Si lascia ben raffreddare e quindi si separa colla filtrazione il liquido dal biossido di piombo eccedente e dagli altri prodotti insolubili che potessero essersi formati; si precipita con solfato sodico il piombo passato in soluzione, si separa il solfato di piombo formato ed il liquido si evapora completamente a bagno maria. Il residuo si riprende con acqua, si filtra, se rimane qualche cosa di insolubile, e nel liquido si ricerca l'acido nitrico con un reattivo qualsiasi ».

I risultati che, con questo metodo, io ed altri abbiamo ottenuti sono soddisfacentissimi.

Pisa, dal laboratorio di Chimica generale della R. Università. Agosto 1883.

---

#### **Determinazione degli acidi nitroso e nitrico soli e in mescolanza;**

**di ANTONIO LONGI.**

---

La ben nota reazione che l'acido nitroso esercita sulle amidi fu già applicata dal Piccini (1) alla decomposizione dell'acido nitroso in mescolanze di nitriti con nitrati; ma, che io sappia, non fu ancora studiato se questa stessa reazione poteva applicarsi alla deter-

(1) Gazz. Chim. IX, 395.

minazione dell'acido nitroso e del nitrico. Ho creduto utile di fare questo studio di cui ora dò conto.

L'amide da me adoperata fu l'urea perchè assai comune e facile a procurarsi.

#### DETERMINAZIONE DELL'ACIDO NITROSO DEI NITRITI

A tale scopo faccio agire l'urea e l'acido acetico sulla soluzione del nitrito. La decomposizione si effettua in gran parte alla temperatura ordinaria; e l'azoto raccolto ed opportunamente misurato, corrisponde alle quantità di nitrito impiegate, come può rilevarsi dal seguente quadro nel quale ho registrati i risultati delle esperienze fatte.

Titolo della soluzione di $\text{NaNO}_2$	c.c di soluzione impiegata	cc. di azoto		Titolo ottenuto
		ottenuti	calcolati	
9,576 ‰	5	15,36	15,47	9,501 ‰
„	„	15,45	„	9,543
„	„	15,30	„	9,474
1,915	20	12,25	12,37	1,900
„	„	12,20	„	1,888
„	10	6,07	6,18	1,878
„	„	6,02	„	1,863
„	7	4,25	4,33	1,879

#### DETERMINAZIONE DELL'ACIDO NITRICO DEI NITRATI

Per potere colla reazione sopracitata determinare l'acido nitrico dei nitrati, era necessario adoperare contemporaneamente agenti riduttori per trasformare l'acido nitrico in nitroso. Ho successivamente sperimentato con acido solforico e cloridrico insieme a rame, argento, piombo, antimonio e sali ferrosi, ma sempre ho ottenuto quantità troppo piccole di gas risultanti da mescolanze a proporzioni variabili di azoto e di ossido nitrico. Ottenni finalmente risultati



ottimi impiegando una soluzione cloridrica di anidride arseniosa. I risultati ottenuti sono registrati in questo quadro.

Titolo della soluzione di $\text{KNO}_3$	cc. di soluzione impiegata	cc. di azoto		Titolo ottenuto
		ottenuti	calcolati	
37,148 ‰	5	40,69	40,94	37,92 ‰
15,897	•	17,42	17,51	15,80
•	3	10,80	10,50	15,57
20,719	5	22,79	22,83	20,67
•	3	13,42	13,70	19,96
4,144	10	9,01	9,13	4,087
•	•	9,03	•	4,096
•	20	18,09	18,26	4,103

**DETERMINAZIONE DEGLI ACIDI NITROSO E NITRICO NELLE MISCOLANZE  
DI NITRITI E NITRATI**

Nel caso di nitrili e nitrati feci due determinazioni: in una parte di liquido nitroso-nitrico feci quella dell'acido nitroso : in un'altra parte quella dell' azoto complessivo e quindi per differenza dedussi la quantità dell'acido nitrico. I risultati assai soddisfacenti ai quali sono pervenuto sono dati dal seguente quadro.

Titolo della soluzione		cc. di soluzione impiegata	cc. di azoto dell' $\text{HNO}_3$		cc. di azoto complessivo		Titolo ottenuto	
in $\text{NaNO}_2$	in $\text{KNO}_3$		ottenuti	calcolati	ottenuti	calcolati	in $\text{NaNO}_2$	in $\text{KNO}_3$
4,788 ‰	18,574 ‰	10	15,55	15,47	56,10	56,41	4,800 ‰	18,39 ‰
"	"	"	15,50	"	56,07	"	4,790	18,36
"	10,359	"	15,43	"	37,95	38,30	4,775	10,216
"	"	"	15,48	"	38,02	"	4,790	10,226
"	"	6	9,30	9,28	22,60	22,98	4,797	10,056
0,9575	2,0724	30	9,45	9,27	23,05	22,96	0,9716	2,0567
"	"	"	9,37	"	22,80	"	0,9868	2,0807
1,2767	1,3813	15	6,09	6,18	10,50	10,74	1,257	1,3338

Ho voluto tentare ancora se era possibile fare questa determinazione sopra una sola quantità di soluzione nitroso-nitrica, decomponendo in prima i nitriti con acido acetico e quindi i nitrati con acido cloridrico arsenicale e raccogliendo separatamente le due quantità di azoto.

In questo modo ho ottenuto i risultati pure soddisfacenti che qui registro.

Titolo della soluzione		cc. di soluzione impiegati	cc. di azoto dell' $\text{HNO}_2$		cc. di azoto dell' $\text{HNO}_3$		Titolo ottenuto	
in $\text{NaNO}_2$	in $\text{KNO}_3$		ottenuti	calcolati	ottenuti	calcolati	in $\text{NaNO}_2$	in $\text{KNO}_3$
4,788 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	18,57 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	10	15,92	15,47	41,07	40,94	4,741 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	18,63 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
"	10,359	"	15,30	"	22,77	22,88	4,736	10,44
"	"	"	15,22	"	23,01	"	4,710	10,43
"	"	6	9,06	9,28	13,72	13,70	4,678	10,37
1,591	3,456	18	9,13	"	13,60	"	4,459	8,427
"	"	"	9,22	"	13,52	"	4,474	8,407
0,9575	2,072	20	6,00	6,18	9,19	9,13	0,9285	2,084
"	"	16	4,82	4,94	7,09	7,80	0,9324	2,010

L'apparecchio di cui mi sono servito si compone (Tav. I) di un palloncino della capacità di 200 cc. munito di un buon tappo di gomma a tre fori. Per il foro di mezzo passa un tubo a grosse pareti e del diametro interno di 1 mm.; internamente egli discende fino a metà del collo del pallone ed esternamente si innalza fino a 30 centimetri, è saldato con un tubo a diametro molto più largo che serve da imbuto ed è diviso in due parti congiunte fra di loro con un grosso tubo di gomma che può chiudersi con una pinzetta a vite. Ad uno dei fori laterali è adattato un tubo a svolgimento, del diametro interno di 2 mm., il quale non oltrepassa internamente la base del tappo; esso discende all'esterno fino a circa 80 centimetri, misurati verticalmente; è formato da due pezzi fra di loro congiunti per mezzo di un tubo di gomma a grosse pareti ed a circa 10 centimetri dalla sua estremità inferiore è adattata una palla di piombo; oppure un pezzo di tubo dello stesso metallo ricoperto da uno strato di nastro di cotone. Dall'altro foro laterale penetra nel pallone, fino ad un centimetro dal fondo, un sifone, pure del diametro interno di 2 mm., la cui branca esterna è spezzata e congiunta con un tubo di gomma a grosse pareti portante pure una pinzetta a vite.

L'estremità del tubo di svolgimento è immersa in una usuale cuvetta a mercurio, ripiena di questo metallo fino a ricoprire i cuscinetti ed immersa alla sua svolta in una vaschetta ripiena di acqua di recente bollita. Per tal modo l'estremità del tubo può poggiare nel fondo della cuvetta ed essere perciò del tutto ricoperta dal mercurio, oppure alzarsi e poggiare sopra uno dei cuscinetti laterali della cuvetta in modo che essa venga ad essere immersa nell'acqua. La palla di piombo ha lo scopo di obbligare il tubo a rimanere immerso nel mercurio; e la fasciatura di cotone, quello di permettere all'operatore di alzare od abbassare questo tubo senza scottarsi.

Per raccogliere il gas, io mi servo di un palloncino di 150 cc. circa a cui salda inferiormente un tubicino di vetro, che congiungo ad un tubicino affilato per mezzo di un tubo di gomma che chiudo con una pinzetta Mohr: un recipiente così fatto è comodissimo perchè permette di raccogliere agevolmente rilevanti quantità di gas, di agitarlo con soda e di travasarlo dopo esattamente in una campanella graduata.

Col descritto apparecchio opero nel modo seguente:

Riempio il pallone, fino al collo, di acqua distillata bollita ed ancor calda, adatto convenientemente il tappo con i tre tubi e fisso tutto sui relativi sopporti. Immergo l'estremità del tubo a sviluppo

nella cuvetta a mercurio, ed il tubo sifone fino al fondo di un bicchiere, della capacità di  $\frac{1}{2}$  litro circa, contenente acqua bollita. Riempio infine di acqua l'imbuto e, per quello, termino di riempire l'apparecchio compresi il sifone ed il tubo a svolgimento, procurando, dopo avere chiusa la pinzetta del sifone, che l'imbuto ne rimanga sempre pieno almeno fino alla saldatura. Faccio bollire per un certo tempo l'acqua del pallone, facendo uscire il vapore dal tubo a sviluppo, per eliminare qualunque siasi traccia di aria che possa esser rimasta aderente e nascosta fra i tubi di gomma, dopodichè apro la pinzetta del sifone e per quello, continuando a fare bollire, faccio uscire tant'acqua fino a che ne rimangano 10 cc. circa. Chiudo allora la pinzetta del sifone e lascio raffreddare l'apparecchio. Il mercurio sale a poco a poco nel tubo a svolgimento fino a che lo comporta la pressione esterna, e la colonna di mercurio mentre serve a chiudere automaticamente l'apparecchio, serve ancora ad indicare se esso tiene perfettamente al vuoto. Pongo frattanto nell'imbuto una quantità relativamente grande di urea e sopra questa la soluzione da sperimentare. Disciolta l'urea e raffreddato l'apparecchio, faccio cadere nel palloncino quasi tutto il liquido dell'imbuto e quindi, lavando, aggiungo tant'acqua fino a che il palloncino sia riempito fino a metà.

Dopo ciò si opera diversamente a seconda che si tratti di determinare o soli nitriti o soli nitrati od una mescolanza di entrambi.

Nel caso di soli nitriti immergo il palloncino in una capsula ripiena di acqua fredda, e dall'imbuto faccio cadere a poco a poco 10 cc. di acido acetico al 50 %. Di subito comincia a svilupparsi del gas e quando la reazione a freddo comincia a rallentarsi, riscaldo l'acqua della capsula. Tolto dopo il bagno ed asciugato il pallone, riscaldo direttamente colla lampada per qualche minuto. Lascio un poco raffreddare e quindi apro la pinzetta del sifone. L'acqua contenuta nel bicchiere allora si precipita nel pallone, ma non lo riempie completamente perchè sempre vi rimangono piccole quantità di gas costituito quasi del tutto da anidride carbonica. Per raccogliere ancora questo, chiudo la pinzetta del sifone, metto acqua nell'imbuto e per quello riempio totalmente di acqua il tubo a sviluppo.

Nel caso di soli nitrati, faccio calere nel palloncino 20 cc. di soluzione cloridrica di anidride arseniosa; riscaldo in prima a bagno di acqua per una mezz'ora e dopo direttamente colla lampada, facendo bollire il liquido con tal moderazione che dopo quasi un'ora ne rimangano ancora 10 cc. circa. Dopo di ciò riempio di acqua il

pallone e continuo ad operare come ho detto pel caso di soli nitriti.

Nel caso di nitriti e nitrati insieme si deve operare differentemente, a seconda che si intenda fare la determinazione o mediante due operazioni o successivamente sulla medesima quantità di liquido. Nel primo caso, faccio in una parte del liquido la determinazione dei nitriti nel modo preciso come nel caso di nitriti non mescolati a nitrati; e per far la determinazione dell'azoto complessivo nell'altra parte, dopo avere immerso il pallone in una capsula ripiena di acqua fredda, verso più di 20 cc. di soluzione cloridrica di anidride arseniosa, ma a goccia, a goccia perchè la decomposizione dei nitriti si effettua con molta energia. Terminata quasi la reazione a freddo, riscaldo e faccio bollire l'acqua della capsula per una mezz'ora; tolgo quindi la capsula e colla lampada riscaldo moderatamente il palloncino per un' ora circa fino a che per una lenta ebollizione siano rimasti solamente 10 cc. di liquido. Dopo ciò termino l'operazione nel solito modo. Nel secondo caso invece, dopo aver immerso il palloncino nell'acqua fredda, aggiungo a poco a poco 10 cc. di acido acetico al 50 %. Terminata la reazione a freddo, faccio bollire l'acqua della capsula ed in ultimo riscaldo direttamente il palloncino colla lampada e faccio bollire il liquido per 10 minuti. Tolta allora la lampada, metto a parte il gas raccolto per poi misurarlo. Dopo ciò, verso nel pallone 20 cc. di soluzione cloridrica di anidride arseniosa, ed una nuova quantità di urea e termino di condurre l'esperienza precisamente come nel caso di soli nitrati.

Per misurare l'azoto raccolto, trasporto il palloncino, che contiene la mescolanza gassosa, in un bagno largo e profondo ripieno di acqua bollita; per mezzo di una pipetta ricurva spingo nel palloncino una soluzione di idrato sodico e, chiudendolo col pollice, agito fortemente fino a che viene assorbito del gas; abbasso quindi il palloncino nel bagno e sovrapponendovi una campanella graduata a decimi di centimetro cubo, travaso il gas aprendo la pinzetta Mohr. Faccio in ultimo la lettura tenendo conto, come di regola, della temperatura, della pressione, e della tensione del vapore d'acqua.

In queste esperienze mi sono servito di soluzioni titolate di nitrito di sodio e nitrato di potassio.

Per ottenere una soluzione titolata di nitrito mi partii da quello di argento il quale fu ottenuto per la doppia decomposizione del nitrato di argento e di una soluzione concentrata di nitrito potassico resa leggermente acida con anidride nitroso-nitrica. Il precipitato ottenuto, accuratamente lavato, fu ridisciolto in acqua bollente, ricristallizzato diverse volte e quindi posto in capsula e asciugato fra

calce ed all'oscuro nel vuoto della pompa Sprengel; ma per quante cure io abbia poste in questa preparazione, quando analizzai il mio nitrito io non ottenni mai due risultati perfettamente identici, dipendendo ciò forse da alterazione non uniforme nella massa del nitrito: da tre analisi io ottenni cioè 70,15—69,2—70,4 ‰ e quindi una media di 69,9 ‰ di argento (teoria 70,1). Inoltre il mio nitrito di argento in piccola parte si scomponeva coll'asciugamento perchè esso non era più completamente solubile nell'acqua ma lasciava un piccolo residuo grigio. Per queste ragioni io non dedussi il titolo della soluzione di nitrito alcalino dal peso del nitrito di argento impiegato, ma invece disciolsi in acqua bollente una certa quantità del mio nitrito argentario, decantata la soluzione limpida la feci cristallizzare, lavai ripetutamente con acqua fredda il deposito cristallino e quindi lo decomposi colla minor quantità possibile di soluzione normale di puro cloruro di sodio. Filtrata la soluzione la diluii alquanto e la conservai in boccia a tappo smerigliato. Per determinare la quantità di nitrito di sodio mi servii della soluzione di permanganato  $\frac{n}{100}$  la quale era stata titolata con soluzione  $\frac{n}{20}$  di acido solforico puro sublimato. In media, per 5 determinazioni concordantissime, 5 cc. della soluzione nitrosa diluita di 100 cc. di acqua scolorarono cc. 13,88 di soluzione di permanganato  $\frac{n}{100}$ . 1 cc. della mia soluzione conteneva dunque gr. 0,009576 di nitrito di sodio corrispondente a gr. 0,005274 di anidride nitrosa.

Per la preparazione delle soluzioni titolate di nitrato potassico mi servii di un nitrato privo affatto da qualunque impurità, così ottenuto per successivi lavaggi e cristallizzazioni e che, asciugato completamente e decomposto con acido solforico, fornì quantità esattamente corrispondenti di solfato.

I reattivi necessari per queste determinazioni sono dunque:

Urea artificiale perfettamente pura. La quantità necessaria è di circa 3 gr. per ogni determinazione. Questa quantità è più che sufficiente per ottenere 40 cc. di azoto.

Acido acetico glaciale puro che diluisco fino al 50 ‰.

Una soluzione cloridrica di anidride arseniosa che ottengo disciogliendo 50 gr. di anidride in un litro di acido cloridrico,  $\delta$  1,2, perfettamente privo di acido nitrico.

Oltre alle esperienze citate, ne devo annoverare alcune nelle quali sostituii all'urea l'acetamide la quale presenterebbe il vantaggio di non dare, come prodotto della reazione, nessun altro gas all'infuori dell'azoto e quello di non essere suscettibile di decomorsi per una prolungata ebollizione dando prodotti gassosi: i risultati però

che io ottenni sono del tutto da rigettarsi nel caso di soli nitriti o nitriti mescolati a nitrati; furono soddisfacenti invece nel caso di soli nitrati come dal qui unito quadro si rileva:

Titolo della soluzione di $\text{KNO}_3$	cc. di soluzione impiegata	cc. di azoto		Titolo ottenuto
		ottenuti	calcolati	
37,148 ‰	5	40,52	40,94	36,76 ‰
15,89	„	17,13	17,51	15,54
„	3	10,04	10,30	15,17
„	„	10,29	„	15,56

Per l'impiego della acetamide, sui nitriti soli o mescolati a nitrati, io ottenni sempre per risultato delle mescolanze di azoto ed ossido nitrico; mentre che i volumi gassosi, ottenuti in tutte le altre esperienze registrate in questa memoria, non diminuirono mai per l'agitazione con cloruro ferroso.

In questo modo, dunque, sono potuto giungere alla soluzione di un importante problema di analitica, quello della separazione e determinazione degli acidi nitroso e nitrico, problema che fu per la prima volta, per quanto io mi sappia, tentato dal Piccini (1) e per altre vie da lui stesso risolto. È mia intenzione però di continuare questi studi, perchè ho speranza di potere applicare la reazione per la quale io determino l'acido nitrico, a quella dell'azoto ammonico, aminico, amidico e cianico, perchè i risultati di alcune esperienze qualitative da me eseguite, mi fanno sperare di poter giungere alla trasformazione dell'azoto, soddisfacente alle funzioni accennate, in azoto nitrico. Infatti, io ho trovato che l'azoto ammonico si trasforma in parte in azoto nitrico, per l'azione a caldo dei corpi ossidanti in soluzione neutra od acida; ma quantità relativamente maggiore di acido nitrico io ottenni per il riscaldamento a  $150^\circ$ , in tubi chiusi, di cloruro ammonico e soluzione di permanganato potassico

(1) Gazz. chim. ital. V. XI, p. 267.



neutra o resa acida con alquanto acido solforico. Agli stessi risultati io pervenni ripetendo queste stesse esperienze coll'acetamide, colla toluidina e col cianuro potassico. Mi propongo dunque di determinare in appresso se questa nitrificazione si effettui completamente, ed in caso positivo di utilizzare questo fatto per un metodo di determinazione dell'azoto. Intendo dunque di riserbarmi l'applicazione all'analisi del possibile processo di nitrificazione accennato e della reazione delle amidi e delle sostanze riducenti sull'acido nitrico.

Io mi sento in dovere di chiudere questo mio lavoro, col ringraziare il chiarissimo Prof. P. Tassinari il quale largamente mi fornì di tutto ciò che mi fu necessario per questo e per gli altri lavori da me in quest'anno compiuti; e di esprimere pure la mia gratitudine al mio collega Dr. Ubaldo Antony, il quale volle usarmi la cortesia di aiutarmi durante tutte le esperienze delle quali qui ho riferito.

Pisa, dal laboratorio di Chimica generale della R. Università. Agosto 1883.

---

#### **Determinazione dei gas disciolti nei liquidi acquosi:**

**di ANTONIO LONGI.**

---

I buoni risultati che io ottenni nella *determinazione degli acidi nitroso e nitrico* valutandoli dalla quantità di azoto raccolto per mezzo dell'apparecchio descritto in quella memoria (1), mi hanno condotto a ritenere che lo stesso apparecchio potesse prestarsi bene non solo a raccogliere i gas che si svolgono per una reazione chimica, ma ancor quelli che semplicemente sono disciolti in liquidi acquosi. Per conoscere se realmente coll'apparecchio già descritto si potevano determinare i gas disciolti nell'acqua ed in altri liquidi, come vino, latte, urina ecc. bastava che sperimentassi con quantità diverse di tali liquidi e riscontrassi se in ogni caso le quantità di gas ottenute fossero sempre proporzionali a quelle dei liquidi adoperati.

Dai primi esperimenti fatti coll'acqua di fonte non ottenni buoni risultati; però tosto mi accorsi che ciò dipendeva da che l'acqua che poneva a parte per gli esperimenti successivi, stando ad una tem-

(1) Gazz. Chim. t. XIII.

peratura più elevata (30-31°) di quella che possedeva alla fonte (24-25°), perdeva incessantemente porzione dei suoi gas, nonostante che essa fosse stata racchiusa in bottiglia a chiusura ermetica. Infatti l'acqua attinta da qualche tempo mi fornì quantità di gas minore che l'acqua appena attinta; ed ottenni quantità di gas ancor minore se sperimentai sulla stessa acqua il giorno dopo. Feci perciò una serie di esperienze adoperando, per ciascuna di esse, acqua appena attinta dalla fonte, ed ottenni i risultati che qui sotto registrerò.

L'estremità del sifone dell'apparecchio già descritto, invece che in un bicchiere, la faccio pescare fino al fondo di un matraccio situato sopra un fornello di modo che si possa continuamente far bollire l'acqua in esso contenuta.

Il tubo a sviluppo lo immergo in una cuvetta ripiena di mercurio, ed il gas lo raccolgo direttamente in una campanella graduata pure ripiena di mercurio.

Il pallone nel quale si versa il liquido da sperimentare ha una capacità che varia a seconda della qualità e del volume di esso liquido. Per l'acqua io adoperai un pallone di 700 cc. circa; ma per il vino il latte e l'urina, non dovendo mai riscaldare il liquido al disopra di 100°, adoprai palloni di capacità almeno 3 volte superiore ai volumi di liquido che voleva impiegare e ciò, per avere uno spazio vuoto relativamente grande nel quale i gas facilmente si sviluppassero.

Quando sperimentai coll'acqua, riscaldai in prima il pallone a bagno di acqua per un certo tempo e dopo, riscaldando direttamente colla lampada, feci bollire l'acqua del pallone più o meno lungamente a seconda della quantità di acqua impiegata. Riconosco però che a seconda dei sali che possono essere disciolti in essa acqua sarà utile riscaldare ad una temperatura non superiore a 100° per impedire che avvengano reazioni per le quali possono originarsi gas che non erano in prima in essa disciolti.

Per il vino il latte e l'urina infatti, ho sempre riscaldato il pallone a bagno di acqua.

I risultati ottenuti, fatte le necessarie correzioni per i volumi gassosi, sono i seguenti:

Volume del liquido adoperato c.c.	cc. di gas raccolto		cc. di gas per litro		Volume del liquido adoperato c.c.	cc. di gas raccolto		cc. di gas per litro		Volume del liquido adoperato cc.	cc. di gas raccolto		cc. di gas per litro		Volume del liquido adoperato cc.	cc. di gas raccolto		cc. di gas per litro	
Acqua					Vino					Latte					Urina				
200	4,65	23,20	100	9,60	96,00	200	8,93	44,65	200	11,24	56,20								
»	4,80	24,00	»	9,42	94,20	»	8,52	42,60	»	11,52	57,60								
300	7,30	24,30	200	19,01	95,05	295	13,15	44,40	250	14,15	56,40								
»	7,05	23,50	300	28,62	95,40	300	13,22	44,07	300	17,01	56,70								
500	12,01	24,02	»	29,23	97,43	500	21,93	43,86	»	16,53	55,06								
»	11,95	23,86																	

Il vino, il latte e l'urina furono, durante il corso di ciascuna serie di esperienze, conservati nel ghiaccio affinchè non perdessero i gas in essi disciolti.

Ho speranza che l'apparecchio che propongo per raccogliere e determinare i gas disciolti nei liquidi acquosi, attesa la sua semplicità ed il modo facile di adoperarlo, potrà in molti casi essere vantaggiosamente impiegato.

Pisa, dal laboratorio di Chimica generale della R. Università. Agosto 1883.

# Metodo di determinazione volumetrica dell'acido nitrico

di ANTONIO LONGI.

E. Kopp (1) oltre all'essersi servito della difenilamina per scoprire l'acido nitroso nell'acido solforico commerciale, si valse della sensibilità di questo reagente per determinare lo stesso acido nitroso con un metodo colorimetrico. Questo metodo facile ed elegante non può servire che per i soli assagi industriali di acido solforico.

In un mio lavoro precedente (2), mostrai come la difenilamina ben si presti a scoprire l'acido nitrico libero o combinato diluito fino di oltre 1500000 volte il suo peso di acqua. Avendo ora osservato che i sali stannosi fanno scomparire la colorazione bleu prodotta dalla difenilamina, pensai che si potesse approfittare di questo fatto per una determinazione volumetrica dell'acido nitrico.

Il sale stannoso di cui mi servii fu il solfato stannoso-potassico di Marignac (3) il quale mi venne gentilmente preparato dal sig. Carlo Cheloni impiegato in questo laboratorio. Stemperai circa 40 grammi di questo sale in 800 cc. di acido solforico privo di acido nitrico e precedentemente diluito del suo volume di acqua e procurai la soluzione del sale mediante l'aggiunta della minor quantità possibile di acido cloridrico concentrato. La soluzione ottenuta la titolai col metodo di R. Fresenius (4) e quindi vi aggiunsi tanto acido solforico diluito fino a portarlo a contenere per cc. gr. 0,0118 di stagno allo stato di sale stannoso. Tal soluzione decinormale la conservai nell'apparecchio dallo stesso Fresenius proposto (5) per la soluzione di cloruro stannoso e di essa mi servi per tentare la determinazione dell'acido nitrico.

A volumi determinati di soluzioni titolate di nitrato potassico, mantenute fredde in un bagno di acqua, aggiunsi 2,8; 3,5 e 4 volumi di puro acido solforico concentrato. A tali mescolanze, raffreddate,

(1) Berich. d. deut. chem. Gesell. V, 1872 p. 283.

(2) Gazz. Ch. XIII, p. •

(3) Ann. des Mines (5) t. XII, p. 54.

(4) Zeitschr. f. analy. Chem. I, p. 26.

(5) Traité d'analyse chimique quantitative, quatrième édition p. 244.

date che furono, aggiunsi una sola goccia di soluzione solforica di difenilamina: i liquidi tosto si colorarono in bel bleu intenso. In ciascun liquido allora, servendomi di una buretta a decimi di centimetro cubo, versai a goccia a goccia la soluzione stannosa  $\frac{n}{10}$  ed osservai:

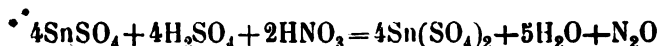
1. Che in quei liquidi nei quali aveva aggiunto 2 soli volumi di acido solforico, la colorazione bleu scompariva fino dalla prima aggiunta di soluzione stannosa, ma che dopo un certo tempo ricompariva e successivamente, per nuove aggiunte di soluzione stannosa, riscompariva e ricompariva fino a scomparire per sempre, rimanendo il liquido colorato in giallognolo.

2. Che nei liquidi nei quali erano stati aggiunti da 3 a 4 v. di acido solforico, la colorazione bleu persisteva fino a che la soluzione stannosa aggiunta non aveva oltrepassato un certo limite, nel qual caso la ricomparsa della colorazione non era più possibile.

3. Che tanto nell'un caso che nell'altro, ed impiegando le stesse quantità di nitrato, occorreva la medesima quantità di soluzione stannosa per fare scomparire definitivamente la colorazione bleu.

Per queste esperienze pervenni a concludere essere possibile determinare la quantità di acido nitrico dalla quantità di soluzione  $\frac{n}{10}$  di sale stannoso impiegata; e che una quantità di questo sale equivalente a quattro molecole corrisponde ad una molecola di acido nitrico.

La riduzione dell'acido nitrico si deve compiere dunque esclusivamente nel senso della equazione:



la quale reazione è corrispondente a quella che Gay Lussac (1) trovò effettuarsi fra l'acido nitrico e la soluzione cloridrica di cloruro stannoso. Con esperienze dirette io mi assicurai della formazione dell'ossido nitroso. Ciò viene comprovato dai seguenti risultati, ciascuno dei quali rappresenta la media di almeno due determinazioni concordanti, eseguite in condizioni identiche.

(1) Ann. de Chim. et de Phy. (3) 23, 229. Gmelin u. Kraut. Handbuch d. anorg. Chemie B. I, 2 Abth. 1872, p. 448.

cc. di soluzione di $\text{KNO}_3$ impiegati	cc. di $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrato aggiunti	cc. di soluzione di $\text{K}_2\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ $n/10$		$\text{N}_2\text{O}_5$		Differenza
		impiegati	calcolati	trovata	calcolata	
(1cc. gr. 0,003887 di $\text{N}_2\text{O}_5$ )						
10	20	14,50	14,38	0,03915	0,03887	+0,00028
"	30	14,45	"	0,03891	"	0,00004
"	40	14,38	"	0,03887	"	0,00000
5	10	7,40	7,19	0,01998	0,01943	0,00055
"	15	7,20	"	0,01944	"	0,00001
"	20	"	"	"	"	"
2,5	7	3,75	3,58	0,01012	0,00971	0,00041
(1cc. gr. 0,011063)						
10	20	41,20	40,97	0,1112	0,2106	0,00060
"	35	41,00	"	0,1107	"	0,00010
5	10	20,70	20,48	0,0558	0,0553	0,00050
"	18	20,68	"	0,0557	"	0,00040

I risultati ottenuti sono dunque grandemente soddisfacenti e perciò mi lusingo che questo metodo, in merito della celerità ed esattezza, venga favorevolmente accolto dai chimici, per tutti quei casi nei quali siano da determinare piccole quantità di acido nitrico.

Ho voluto provare ancora, se questo metodo poteva applicarsi alla determinazione dell'acido nitrico, in presenza di sali ferrici ed ho ottenuto che: se i sali ferrici sono in piccolissima quantità relativamente a quella dell'acido nitrico, il numero di cc. di soluzione stannosa  $n/10$  necessaria a produrre la decolorazione, meno il numero di cc. corrispondenti alla quantità del sale ferrico impiegato, esprime quasi esattamente la contenenza in acido nitrico della soluzione impiegata; ma che, se i sali ferrici sono in quantità grande si ottengono risultati assolutamente erronei.

Tentai ancora se era possibile sostituire all'acido solforico l'acido cloridrico concentrato, ed alla soluzione solforica di solfato stannoso-potassico la soluzione cloridrica di cloruro stannoso, ma in questo modo la determinazione riuscì impossibile, perchè la colora-

zione bleu scomparve e per sempre fino dalla prima aggiunta di soluzione stannosa, qualunque fosse stata la quantità di acido cloridrico aggiunto.

Il metodo descritto dunque, se non sarà applicabile per determinare grandi quantità di acido nitrico, e ciò per causa della quantità considerevole di acido solforico che è necessario aggiungere alla soluzione nitrica, avrà il vantaggio di ben prestarsi alla valutazione di liquidi nitrici a basso titolo.

La quantità di acido solforico che io preferisco di aggiungere è di 3,5 v. in rapporto a 1 v. di soluzione nitrica, e ciò perchè in questo caso l'operazione procede con molta regolarità. In ultima analisi poi, veduta l'esattezza dei risultati ottenuti, esso potrà servire a determinare ancora il titolo di liquidi assai ricchi di acido nitrico, quando si abbia cura di diluirli prima convenientemente con acqua.

Pisa, dal laboratorio di Chimica generale della R. Università  
Agosto 1883.

---

#### **Sull'ossidazione spontanea del mercurio;**

**nota del prof. D. MACALUSO.**

---

È un fatto generalmente noto che il mercurio in contatto dell'aria subisce un'alterazione della superficie, dovuta, secondo alcuni ad un'ossidazione del mercurio stesso, e secondo altri ad un'ossidazione delle piccole tracce dei metalli od altre sostanze, che al mercurio si trovano unite.

Il Berthelot ha dimostrato che la pellicola, la quale si forma alla superficie del corpo in discorso in contatto dell'aria, è veramente del protossido di mercurio (1).

Avendo io in alcune ricerche maneggiato molte volte in contatto dell'aria del mercurio puro, mi era sembrato di osservare che la pellicola caratteristica si produca tanto più facilmente, quanto più umida sia l'aria in presenza, ed ho perciò voluto esaminare se, e quale influenza avesse l'umidità in questo fenomeno.

• Ho introdotto a tal uopo sotto una grande campana A di vetro

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris T. XXXV, p. 487—1881.

con bordo smerigliato, e posata sopra un piatto smerigliato delle capsule con anidride fosforica, ed un cristallizzatore di vetro circolare vuoto, di 12 cm. circa di diametro, nel quale nel giorno seguente si versava del mercurio distillato poco prima nel vuoto col metodo del Weinhold, ed in modo da formare uno strato di 5 cm. circa di altezza. Sotto una seconda identica campana *B* ho disposto l'esperienza in modo simile, solo che alle capsule con anidride fosforica ho sostituito o un bicchiere con acqua distillata, o un cuscinetto di carta bibula imbevuto di acqua. Nei giorni molto umidi ho anche lasciato sotto questa campana solo l'aria ambiente, senza alcuna sorgente speciale d'umidità.

Il mercurio dell'ambiente umido della campana *B*, esplorato dopo 48 ore, durante le quali nulla era stato smosso dal proprio posto, con un tubo di vetro ben pulito, che si faceva scorrere alla sua superficie, vi lasciava sopra nettamente una pellicola. Questa si rinnovava spontaneamente da un giorno all'altro, anzi bastava lasciar passare quattro o cinque ore dopo un'esplorazione per trovare una tale pellicola già quasi rinnovata.

In qualche esame, fatto appena dopo ventiquattro ore che il mercurio era stato messo nell'ambiente umido, la pellicola da esso abbandonata al tubo esploratore non era molto sensibile. Pare dunque che per formarsi dapprima sia necessario più tempo di quello che abbisogni per rinnovarsi, dopo che una prima volta sia stata asportata.

Ho potuto anche osservare che basta fare scorrere una volta sola nel senso di un diametro, il tubo di vetro, o anche una sottile punta dello stesso corpo, perchè ripassandovi immediatamente dopo il medesimo tubo in una direzione qualunque non resti su di esso che appena una traccia di pellicola, come se questa più non esistesse, cioè come se il primo passaggio del tubo secondo una sola direzione l'avesse fatto sparire da tutta la superficie.

La campana *A*. dopo che il mercurio era stato versato nel cristallizzatore, non era più smossa dal posto per parecchi giorni (in un'esperienza per 16 ed in altre due per 20 giorni) durante i quali mi limitavo ad esaminare attraverso la parete di vetro la superficie del metallo, che mostrossi sempre perfettamente omogenea e rilucente. Quando poi, dopo quel dato tempo, facevo scorrere alla superficie del mercurio il solito tubo di vetro ben ripulito, esso subiva appena un piccolo appannamento, restandovi anche aderente qualche gocciolina rotonda di mercurio.

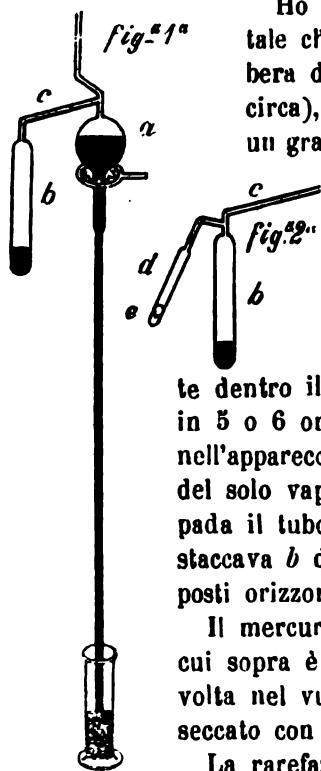
Una volta sola nel punto d'intersezione della superficie del tubo



con quella libera di mercurio un sottile anello di questo corpo vi restò attaccato.

Da queste esperienze risulterebbe dunque un'ossidazione del mercurio, rapida nell'aria umida, quasi trascurabile e forse nulla nell'aria perfettamente asciutta.

Per assicurarmene meglio ho voluto fare però le seguenti esperienze :



Ho costruito una specie di barometro (fig.1) tale che nella camera *a* di esso la superficie libera del mercurio fosse molto ampia (37 cmq. circa), questa comunicava mercè un tubicino con un grande provino da reazione verticale *b*. Tutta questa parte dell'apparecchio era di un sol pezzo di vetro. Il vuoto vi si faceva dal di sopra mercè la pompa a mercurio Töpler-Bessel-Hagen.

Scaldando un poco il mercurio della camera *a* esso distillava lentissimamente dentro il tubo *b*; se ne raccoglievano 6 cc. circa in 5 o 6 ore. In seguito di ciò si faceva entrare nell'apparecchio dell'aria secca, o dell'aria umida o del solo vapore acqueo. Chiudendo poscia alla lampada il tubo di comunicazione tra *b* ed *a* in *c*, si staccava *b* da *a*. I varii provini così preparati eran posti orizzontalmente e lasciati in riposo.

Il mercurio, adoperato nel barometro speciale di cui sopra è parola, era stato distillato già una prima volta nel vuoto; l'apparecchio di vetro lavato e dissecato con ogni cura avanti di mettersi al posto.

La rarefazione era spinta prima di cominciare la distillazione e si manteneva durante la stessa a mm. 0,001.

Per avere dell'aria umida nell'apparecchio la si faceva entrare, dopo avere attraversato lentamente un tubo con un po' di carta bibula bagnata con acqua distillata, e quindi un tubo pieno di bambagia, per trattenere la polvere o le goccioline.

Per avere dell'aria secca le si faceva attraversare lentissimamente prima dei tubi a cloruro di calcio, e poi dei tubi orizzontali pieni di pezzetti di vetro ed anidride fosforica. Tra i primi ed i secondi e tra questi ed il rubinetto di entrata si trovavano dei tubi pieni di bambagia.

Per avere un ambiente saturo di vapore acqueo e con solo vapore acqueo (trascurando le tracce di aria che la pompa a mercurio non aveva potuto portar via) si metteva in un secondo tubo *d* (fig. 2) chiuso ad un estremo e saldato per l'altro a quello di comunicazione tra *a* e *b*, una piccola ampollina *e*, piena completamente di acqua, e chiusa con mastice molto fusibile. Finita la distillazione bastava un leggiero riscaldamento del tubetto *d* per ottenere l'uscita e l'evaporazione dell'acqua.

Per avere infine un ambiente con solo vapore acqueo, ma non saturo, si raffreddava con neve il tubo *d*, dopo che l'ampollina *e* si era aperta, per un certo tempo, ed in seguito lo si distaccava col cannello ferruminatorio.

Per ciascun genere di esperienze ho fatto almeno due prove. Ho trovato:

*a*) Nei tubi pieni di aria umida il mercurio si ossida rapidamente; già dopo 24 ore fa la coda, e nei posti in cui la sua superficie libera incontra le pareti di vetro si hanno delle striscie brune. Nei giorni successivi ciò si manifesta in modo più sensibile e col dimenarlo dentro il tubo, non solo questo resta tutto imbrattato, ma anche alla superficie libera del liquido si hanno come delle chiazze o dei punti non speciali (1).

*b*) Nei tubi pieni di aria secca anche dopo due mesi il mercurio non presenta la benchè minima modificazione; non fa punto la coda, non lascia traccia alcuna nei punti del tubo coi quali è restato in contatto, anche a lungo.

*c*) L'istesso è avvenuto nei tubi con vapore acqueo non saturo.

Pare che anche in modo identico siasi comportato il mercurio nei tubi pieni di vapore saturo, benchè più difficile sia l'assicurar-sene, a causa dell'umidità che sempre si deposita sulle pareti di vetro, e sulla superficie stessa del metallo.

Si può adunque da queste esperienze conchiudere che l'aria secca sola od il vapore acqueo solo non ossidano il mercurio; il che facilmente avviene però in presenza di entrambi questi gas.

Un fatto simile si conosce già per altri metalli, i quali o non

(1) Esaminato il residuo attaccato al tubo, dopo averne allontanato il mercurio metallico, ho trovato che era un miscuglio di protossido e di biossido, ed il primo in maggior quantità. Si scioglieva infatti completamente a freddo nell'acido solforico, dal quale la potassa lo precipitava in nero bruno. Il soluto nell'acido solforico trattato con acido cloridrico e cloruro stannoso, dopo di essere stato filtrato, dava un precipitato bianco dapprima, che poi imbruniva.

si ossidano o difficilmente si ossidano in presenza dell'aria asciutta, ossidandosi invece molto facilmente se esposti all'aria umida. Per essi si ammette che il processo di ossidazione dipenda da un'azione elettrolitica, dovuta all'eterogeneità dei vari punti della superficie del metallo in presenza dell'umidità. Più difficile sarebbe ammettere ciò per un liquido come il mercurio distillato lentamente due volte nel vuoto.

È vero che qualcuno crede una tale distillazione non allontani completamente ogni traccia di corpi estranei, ma oltretutto queste tracce, se esistono, sarebbero piccolissime, per il modo stesso come il mercurio è preparato nel tubo di prova, la sua composizione in ogni punto pare che debba essere perfettamente omogenea.

Ammettendo però che esista veramente nel mercurio, coperto forse da uno strato sottilissimo di acqua, una causa permanente, che tenda a tenere alcuni dei suoi punti ad un potenziale differente da quello al quale si trovano gli altri, ed a produrre delle correnti elettriche elementari, che circolano attraverso allo strato di acqua, allora sarebbe facile interpretare l'esperienza, di cui sopra è parola.

Infatti il mercurio nei punti elettronegativi tenderebbe a polarizzarsi con l'idrogeno, e negli elettropositivi ad ossidarsi. Un tale processo però si arresterebbe appena incominciato, rimanendo in uno stato quasi potenziale, se l'ossigeno dell'aria presente non depolarizzasse i punti polarizzati con idrogeno, riproducendo acqua.

E che la polarizzazione totale prodottasi debba in queste condizioni arrestare il processo elettrolitico, appena tende a prodursi, lo ricaviamo dal fatto che il calore  $c_m$  di ossidazione del mercurio è inferiore a quello  $c_h$  di ossidazione dell'idrogeno nell'acqua, quindi il mercurio non può ossidarsi a spese dell'ossigeno dell'acqua, senza che intervengano dei fenomeni secondarii, che rendano libera almeno una quantità di calore eguale alla differenza  $c_h - c_m$ .

Ed è perciò che il mercurio non si ossida in modo alcuno apprezzabile in presenza del solo vapor d'acqua (esperienze c).

La stessa interpretazione potrebbe darsi del fatto generalmente conosciuto che il mercurio, il quale non è punto attaccato dal gas cloridrico puro o in soluzione nell'acqua priva perfettamente di aria; dà facilmente del protocloruro in contatto col gas cloridrico e colla sua soluzione nell'acqua, se in loro presenza si trovi dell'aria.

Catania, maggio 1883.

**Tentativi per ottenere l'acido tartronico dalla glicerina  
e l'acido tartarico dall'eritrite  
mediante ossidazione elettrolitica;**

**nota di D. BIZZARRI e G. CAMPANI.**

L'acido tartronico dalla glicerina era stato ottenuto da Sadler col mezzo dell'acido azotico e da noi col permanganato di potassio (1). A. Renard (2) e quindi Bartoli e Papasogli (3) avevano già sottoposto la glicerina alla ossidazione elettrolitica in diverse condizioni, ma fra i vari prodotti ottenuti nessuno segnala l'acido tartronico.

Ognuno sa che Renard adoperò glicerina diluita di acqua acidulata con acido solforico impiegando elettrodi di platino, cinque elementi Bunsen e 48 ore di elettrolisi; Bartoli e Papasogli hanno adoperato glicerina diluita con acqua resa leggermente alcalina, oppure resa leggermente acida per acido solforico, impiegando elettrodo positivo di carbone o di grafite, oppure tutti e due elettrodi di platino.

Noi che miravamo soltanto a conseguire l'acido tartronico dalla glicerina e l'acido tartarico dalla eritrite abbiamo sperimentato nel modo che appresso ottenendo i seguenti risultati:

*Elettrolisi della glicerina in soluzione alcalina  
ed elettrodi di platino.*

A 100 gr. di glicerina pura furono aggiunti 100 gr. di acqua alcalizzata con potassa caustica al 20 per %, si adoperarono 3 piccole pile di Bunsen che si rinnovavano ogni tre giorni, e la durata della elettrolisi fu di 27 giorni, a cominciare dal 15 dicembre 1882: durante l'elettrolisi si notò copioso sviluppo di gas all'elettrodo negativo, appena sensibile a quello positivo. A termine di esperienza il liquido si mostrò giallo, ed in fondo al vaso vi erano dei cristalli incolori ed una polvere nerastra; il tutto fu versato su un filtro dal quale colò un liquido limpidissimo, a reazione alcalina, odore particolare acuto che rammentava quello che si svolge dalle

(1) Gazz. Chim. ital. 1880 e 1882.

(2) Annales de Chimie et de Physique, juillet 1879.

(3) Gazz. ch. ital. 1880 e 1883.

materie grasse trattate con acido azotico. 100 cc. di questo liquido furono neutralizzati con acido acetico, adoperando di questo un leggero eccesso, con che si ebbe copiosissimo sviluppo di  $\text{CO}_2$ ; cessato questo si versò nel liquido acetato neutro di piombo, il quale non diede alcun precipitato, lo che esclude la presenza dell'acido tarttronico come quella dell'acido ossalico (1).

Il sale cristallizzato, trovato in fondo al liquido, si riconobbe essere bicarbonato potassico, senza tracce di ossalato.

Altri 42 cc del liquido di elettrolisi filtrato, furono neutralizzati con acido solforico e poscia settoposta la massa liquida alla distillazione frazionata; nei prodotti ottenuti fra  $+ 58^\circ$  e  $120^\circ$  abbiamo constatato la presenza di deboli quantità di acidi formico e acetico; al di là di  $120^\circ$  è distillato un liquido di apparenza oleosa, al quale aggiunto azotato argentario e qualche goccia d'ammoniaca, scaldando a b. m., si è avuta rapida riduzione d'argento specchiante: era forse triossimetilene? la piccola quantità di prodotto non ci ha permesso di fare ricerche relative.

Riuscito infruttuoso il tentativo per ottenere l'acido tartronico colla via ora seguita, abbiamo in una seconda esperienza combinato le condizioni di alcalinità e di forza elettromotrice come appresso.

A 100 gr. di glicerina pura sono stati aggiunti 70 grammi di acqua alcalizzata con gr. 7 di potassa caustica; il liquido è stato sottoposto all'elettrolisi impiegando tre pile Leclanché ed elettrodo di platino. L'esperienza ha durato 25 giorni; lo sviluppo di gas al polo negativo era poco copioso e appena si avvertiva su quello positivo. Ogni due giorni abbiamo tolto una piccola porzione di liquido elettrolitico che abbiamo assaggiato per assicurarci se in qualche periodo si manifestavano acidi capaci di precipitare con acetato neutro di piombo, previa saturazione del liquido con acido acetico; il primo assaggio ci diede debole sviluppo di  $\text{CO}_2$  nell'atto dell'affusione dell'acido acetico, e senza che apparisce nessun precipitato col sale di piombo; negli assaggi successivi la produzione di  $\text{CO}_2$  andò notevolmente aumentando, ma giammai comparve non solo precipitato ma nemmeno intorbidament, per l'affusione dell'acetato di piombo. Il liquido a termine di esperienza aveva assunto un colore giallo cupo, possedeva leggera fluorescenza ed offriva un odore di acido formico.

(1) Si avverte che ci siamo assicurati sperimentalmente che la presenza della glicerina nel liquido non impedisce ma solo ritarda la precipitazione dell'ossalato di piombo.

*Elettrolisi dell'eritrite in soluzione alcalina, ed elettrodi di platino.*

Gr. 5 di eritrite furono sciolti in gr. 60 di acqua alcalizzata al 10 per % di potassa caustica. Il liquido si sottopose all' elettrolisi adoperando tre pile Leclanchè. L'esperienza durò sei giorni, nei quali vi fu sviluppo manifesto di gas sull' elettrodo negativo e appena apprezzabile in quello positivo. Trascorse le prime 48 ore prendemmo una piccola quantità di liquido elettrolitico vi versammo acido acetico fino a saturazione, con che si ebbe copioso sviluppo di  $\text{CO}_2$ ; affusavi di poi la soluzione di acetato neutro di piombo si ebbe leggero intorbidamento del liquido; assaggi consimili furono ripetuti altre due volte all' intervallo di due giorni e si notò che lo sviluppo di  $\text{CO}_2$  e la formazione del precipitato per acetato piombico andavano crescendo.

Il precipitato piombico fu raccolto su un filtro e lavato, quindi sospeso in acqua fu scomposto con gas solfidrico; filtrato il liquido ed evaporato prima a bagno maria e poi sotto la campana della macchina pneumatica diede un residuo bianco che pesava circa 5 centigrammi, il quale assaggiato convenientemente si è trovato essere costituito da acido ossalico, esente affatto dall'acido tartarico, e solo accompagnato da tracce d'una materia organica, giallastra amorfa.

Siena. R. Università. Agosto.

## RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

**Intorno al saggio chimico della meteorite  
caduta in Alfanello il giorno 13 febbrajo 1883**

**nota di A. CAVAZZI.**

(Dalla Serie IV, T. IV. delle Memorie dell'Istituto di Bologna)

I risultati analitici di questa meteorite ottenuti dal Dr. Gavazzi sono i seguenti:

Anidride silicica . . . . .	45,100
Zolfo (solfo). . . . .	3,700
Ossido di magnesio. . . . .	26,381
Ferro (solfo, solfo, silicato e libero). . . . .	19,800
Fosforo, nichelio, sodio . . . . .	tracce ragguardevoli
Potassio, alluminio, calcio, manganese, e rame . . . . .	tracce appena sensibili.

**Sull'azione delle diluizioni acquose degli organi cadaverici  
allo stato di non avanzata putrefazione;**

**di E. DI MATTEI.**

(Archivio per le Scienze mediche, vol. VI, n. 24)

---

L'a. iniettando ai conigli per via ipodermica soluzioni di organi cadaverici, preparate col processo descritto in una precedente memoria non è riuscito mai a provocare alcun serio disturbo. Conclude quindi che la morte prodotta da iniezioni di poltiglie acquose di organi cadaverici sia dovuta ad una infezione settica non già a un intossicamento.

---

**Le ptomaine;**

**di I. GUARESCHI e A. MOSSO.**

(Arch. It. de Biologie, t. II, f. 3 e t. III, f. 2)

---

Gli a. facendo parte della Commissione per l'accertamento dei venefici, hanno intrapreso una serie di esperienze chimico-fisiologiche sulle ptomaine, di cui già hanno pubblicato la prima parte, che brevemente riassumeremo.

Essi cominciarono prima di tutto dallo studiare i solventi, che si sogliono generalmente impiegare in queste ricerche, e hanno verificato che nell'alcool etilico, nell'etere di petrolio, nella benzina e particolarmente nell'alcool amilico del commercio sono contenute delle basi piridiche. Concludono quindi, che tutti i risultati ottenuti finora impiegando questi solventi non hanno alcun valore; però a onore del vero va osservato, che siccome dagli studii di Krämer e Pinner, dell'Haitinger e di altri si conosceva di già, che taluni solventi del commercio contenesero delle basi organiche, così non tutti gli sperimentatori li hanno impiegato in queste ricerche senza averli previamente depurato (1).

(1) Le precise parole degli autori sono le seguenti:

« Dalle nostre ricerche precedenti concludiamo che tutti i risultati ottenuti fino ad ora dai diversi sperimentatori mediante gli estratti alcalini preparati coll'alcool amilico e colla benzina non hanno assolutamente nessun valore, e ciò tanto per le ptomaine provenienti da materie putrefatte quanto per quelle trovate nelle materie fresche ».

Evidentemente, i miei egregi amici hanno dovuto scrivere queste parole inconsideratamente e senza misurare quanto di aspro esse contengono, e forse anche senza riflettere che avrebbero dovuto almeno far grazia a quelli che pure avendo adoperato la benzina sono riusciti in talune esperienze a risultati completamente negativi, prova questa evidentissima che alcaloidi nei loro solventi non ne erano

Informandosi poi al concetto recentemente invalso, che le ptomaine in parte siano prodotti di decomposizione dovuta al processo di estrazione, gli a. fecero delle esperienze comparative tra gli estratti delle sostanze putrefatte e delle sostanze fresche, e tra i diversi metodi di estrazione. Da 36 kgr. di cervella putrefatte essi ottennero col processo di Stas-Otto una discreta quantità di trimetilamina proveniente probabilmente dalle lecitine, e una quantità relativamente piccola di ptomaine. Collo stesso processo da 30 kgr. di cervella fresche riuscirono ad estrarre i medesimi prodotti, ma solo in quantità un po' minore. Dalla carne di bue fresca trattata senza impiego di acidi gli a. ottennero in piccolissima quantità un estratto che appena presentava le reazioni delle ptomaine, mentre impiegando il processo di Stas-Otto e meglio ancora quello di Dragendorf ottennero una quantità di ptomaine molto più considerevole. Il che li porta alla conclusione che l'acido solforico soprattutto e in seconda linea l'acido tartarico decomponendo le sostanze albuminoidi hanno potere di generare delle ptomaine; che invece le sostanze animali fresche già acide o non danno affatto reazioni di alcaloidi, o se le danno, queste provengono probabilmente dall'alterazione, che le sostanze albuminoidi subiscono principalmente durante l'evaporazione.

Finalmente gli a. allo scopo di avere delle quantità sufficienti di ptomaine da fare uno studio chimico e fisiologico abbandonarono per 5 mesi alla putrefazione 140 kgr. di fibrina, e col processo di Gauthier e Etard riuscirono ad estrarne una base della formola  $C_{10}H_{15}N$  isomera alla coridina e alla canfamide.

L'azione fisiologica di questa ptomaina come anche di quelle ottenute dalle cervella putrefatte sarebbe analoga a quella del curare, differendone soltanto per la minore violenza.

---

**Sul potere illuminante di alcune qualità di olii:  
di S. PAGLIANI e G. VICENTINI.**

*(Estratto dagli Annali del R. Istituto tecnico industriale  
e professionale di Torino, vol. XI, 1882-83).*

---

Gli a. hanno determinato il potere illuminante dell'olio di ravizzone e dell'olio di uliva. Dai risultati da loro ottenuti si deduce che il potere illuminante dell'olio di ravizzone è superiore a quello dell'olio di uliva e precisamente nel rapporto 0,915 : 0,825.

---

contenuti. Tengo anzi ad affermare che le poche ricerche fatte nel mio Laboratorio debbono andare escluse da quelle che non hanno assolutamente nessun valore, perchè anche prima della splendida pubblicazione dei proff. Guareschi e Mosso, nel mio Laboratorio si usava di purificare i reattivi, come credo siasi sempre praticato e si pratici da tutti coloro che sono anche appena iniziati alle ricerche di tal natura. Tengo pure a rilevare, per chi possa dubitarne, che le esperienze di Guareschi e Mosso sono per la parte chimica una conferma e vanno pienamente di accordo con quanto io e Spica abbiamo pubblicato sino dal 1884.

E. PATERNÒ.



**Sopra alcune proprietà fisiche dei petrolii con una osservazione intorno al metodo della boccetta per la determinazione del peso specifico dei corpi solidi e liquidi.**

**di S. PAGLIANI.**

(Annali del R. Istituto Tecnico di Torino, t. XI)

Mendelejeff, studiando il petrolio di Bakou ha trovato una relazione molto semplice fra le densità delle diverse frazioni e le loro temperature di ebollizione. La relazione sarebbe rappresentata dall'espressione  $d = a + bt$ , nella quale  $d$  sarebbe la densità di una data frazione,  $t$  la temperatura di ebollizione,  $a$  e  $b$  due costanti il cui valore è diverso per diversi intervalli di temperatura, e per gli stessi intervalli per le diverse qualità di petrolio.

Per il petrolio di Bakou, Mendelejeff trovò per le frazioni bollenti tra  $100^{\circ}$  e  $180^{\circ}$   $d = 669,5 + 0,80t$  e per l'intervallo  $180-240^{\circ}$ ,  $d = 712,9 + 0,56t$  rappresentando con 1000 la densità dell'acqua a  $15^{\circ}$ .

L'a. ha voluto indagare la relazione fra le densità e le temperature di ebollizione degli idrocarburi di altri petrolii. Scelse un petrolio italiano, quello di Montechino presso Montanaro (Piacenza). Per questo petrolio trovò delle relazioni mediante le quali le densità si calcolano secondo le equazioni:

Per l'intervallo	$60-90^{\circ}$	$d = 544,8 + 2,42t$
"	"	$90-100^{\circ}$ $d = 593,1 + 1,68t$
"	"	$130-200^{\circ}$ $d = 704,7 + 0,61t$
"	"	$200-250^{\circ}$ $d = 668,2 + 0,81t$

Queste costanti sono diverse da quelle ottenute per il petrolio di Bakou per analoghi intervalli di temperatura, quantunque presentino analogie con queste nei valori assoluti. Però le densità delle frazioni del petrolio italiano sono un po' maggiori di quelle delle analoghe frazioni del petrolio russo. (*Per l'osservazione intorno al metodo della boccetta ec. V. Gazz. Chim. Ital. t. XIII, p. 172*).

**Sul mal nero delle viti. Ricerche chimiche.**

**di M. COPPOLA.**

Dal legno di vite affetta dal mal nero, mediante soluzioni alcaline diluite, l'a. ha estratto una sostanza brunastra che ha la proprietà dell'acido umico.

**Nuovo metodo di separazione degli acidi citrico e tartarico; del Dr. Costanzo Bovio, p. 60.**

L'a. separa l'acido citrico dal tartarico trasformandoli in sali calcici (dai sali sodici con cloruro calcico); il tartrato si deposita a freddo, il citrato a caldo.

**Ricerca del solfuro di carbonio; del Dr. Dioscoride Vitali, p. 106.**

L'a. applica alla ricerca del solfuro di carbonio il metodo da lui proposto (Gazz. Chim. Ital. Vol. XI, p. 489) per la ricerca del cloroformio.

### **Rivista di Chimica medica e farmaceutica.**

Vol. I.—1883.

**Fasc. V (maggio). Cotoina e paracotoina; di P. Albertoni, p. 461.**

**Ricerche sul Phellandrium aquaticum; di L. Pesci, p. 174.**

Questa pianta era già stata studiata da Herz, Berthold, Remler, Frickinger e Hutet, i quali avevano indicato in essa la presenza di un olio volatile, che era però mal descritto. L'a. avendo ripreso lo studio di questa essenza, ha trovato ch'essa è per circa l'80 % costituita da un idrocarburo bollente a 103-104° sotto la pressione di 8 c.m. e a 171-172° sotto quella di 766 mm. Tale idrocarburo, che l'a. chiama *fellantrene* è un isomero dell'essenza di terebentina; il suo p. sp. è a 10° = 0,8558; il suo indice di rifrazione per la riga D è = 1,481; il potere rotatorio  $[\alpha] = -16,74$ . L'a. non è riuscito a prepararne i cloridrati puri. Il *fellantrene* scaldato in tubi chiusi a 140-150°, si trasforma in una materia solida, solubile nell'etere, insolubile nell'alcool, che si presenta sotto forma di massa neutra, trasparente, fus. a 86°, che ha la stessa composizione, e che è dotata di forte potere rotatorio a destra.

**Fasc. VI (giugno). Cotoina e paracotoina; di P. Albertoni, p. 200.**

**Solubilità della morfina e preparazione di alcuni suoi sali; di F. Florio, p. 214.**

I risultati, per la solubilità della morfina, sono raccolti nei seguenti tre quadri:

I. Solubilità nell'alcool etilico (in 100 p.).

		Temperatura ordinaria		Vapore d'acetone (56°)	Vapore di alcool (78°)
alcool	assoluto	10°,6	1,132	6,560	8,623
"	a 94 %	11°,6	0,255	3,249	5,167
"	a 90 "	10°,6	0,377	1,626	2,991
"	a 85 "	10°,8	0,157	2,024	2,141
"	a 75 "	10°,8	0,223	1,362	1,985

(1) Di questo Giornale diano il sunto dei soli lavori originali di Chimica.

## II. Solubilità negli alcool.

Solventi	Temperatura ordinaria		Vapore d'acetone	Vapore d'alcole
Alcool metilico	10°,8	1,675	8,466	—
» propilico	10°,8	0,188	6,560	8,627
» isobutilico	11°,0	0,212	2,035	3,387
» amilico	11°,0	0,268	1,507	2,247

## III. Solubilità in vari solventi.

Solventi	Temp. ordinaria	Vapore d'acetone
Benzina . . . . .	9°,4	0,020
Toluene . . . . .	9°,8	0,053
Cloroformio . . . . .	9°,4	0,040
« acquoso . . . . .	14°,4	0,019
Tetracloruro di carbonio.	9°,8	0,007
Solfuro di carbonio . .	10°,0	0,078
Acetone . . . . .	10°,0	0,167
Etere assoluto . . . . .	10°,0	0,023
« acquoso . . . . .	10°,0	0,011
Etere acetico . . . . .	9°,8	0,112
Eteri del petrolio . . .	9°,8	0,003

L'a. poi prepara ed analizza il mono, bi e tricloraacetato di morfina, il monobromoacetato il triclolorolattato, il fenilacetato, che sono tutti sali cristallizzati; prepara pure il stalato ed il succinato che non potè avere cristallizzati.

Fasc. VII (*luglio* 83). **Chinolina, Kairolina e Kairina**; di P. Albertoni ed I. Guareschi, p. 241.

Questo lavoro non contiene nulla di nuovo per la parte chimica.

Fasc. VIII (*agosto*). **Sul nuovo alcaloide dell'Artemisia Abrotamum**; di P. Giacosa, p. 302.

In questa nota preliminare l'a. dice che il nuovo alcaloide, estratto dal signor Croveri, gli venne rimesso per determinarne la composizione e l'azione; cose ch'egli ha fatto, e che pubblicherà.

**Sulla non esistenza della cantaridina nell'Epicometis Hirsutella**; di P. Giacosa, p. 302.

Il titolo della memoria indica abbastanza chiaramente lo scopo della ricerca ed il risultato dall'a. ottenuto.

Fasc. IX (*settembre*). **Tolleranza degli animali domestici per l'arsenico e sua distribuzione nell'organismo. Frammenti di un lavoro inedito**; di F. Selmi, p. 321.

Da queste esperienze, fatte sopra una vacca e due porcellini risulta che l'arsenico a dosi elevate riesce velenoso agli animali domestici, mentre a dosi moderate, non solo viene ben tollerato, ma gli animali crescono notevolmente in peso. La sospensione dell'arsenico in animali abituati al suo uso non produce inconvenienti. L'arsenico passa nel latte, ove pare localizzarsi sopra tutto nella parte butirrosa. L'arsenico si trova in tutti gli organi, più nel fegato e milza. Sebbene le quantità di arsenico che si trovano nel latte e nelle carni sieno lievi, tuttavia si potrà consigliare di non usare del latte e delle carni, che dopo un certo tempo della cessazione dell'uso dell'arsenico.

**Un caso di avvelenamento per canape indiana ; del Dr. V. Cassicia, p. 326.**

**Ricerche sperimentali sull'azione biologica dell'oxiacantina ; di A. Curci, p. 330.**

Daremo un breve sunto di questo lavoro quando ne sarà completata la pubblicazione.

### **Atti della R. Accademia dei Lincei.**

Transunti Vol. VII. Fas. 11-15. Anno 1882-83

**Sulle relazioni esistenti tra il potere rifrangente e la costituzione chimica delle combinazioni organiche ; di Bernheimer e Nasini, p. 227. V. Gazz. ch. it. t. XIII, p. 313.**

**Intorno ad alcuni derivati della berberina ; di Bernheimer, p. 223. V. Gazz. ch. it. t. XIII, p. 342.**

**Sul potere rotatorio dell'acido fotosantonico ; di R. Nasini, p. 260. V. Gazz. ch. it. t. XIII, p. 375.**

**Sull'ossidazione spontanea del mercurio ; di D. Macaluso, p. 263. V. Gazz. ch. it. t. XIII, p. 475.**

**Sulle cosiddette ptomaine in relazione alle ricerche tossicologiche ; di Marino Zuco p. 267. V. Gazz. ch. ital. t. XIII, p. 431.**

### **Rendiconto della R. Accademia delle Scienze di Napoli.**

Anno XXIII, 1883, dal fasc. 5° all'8°.

**Azione dell'acido nitrico sulla teucrina ; di A. Ogliastro, p. 221.**

Nella sua memoria sul *Teucrium fruticans* (Gazz. ch. ital. t. VIII, p. 440) l'a. aveva mostrato che facendo agire l'acido nitrico diluito sulla teucrina, nuovo glucoside da lui estratto dal *Teucrium fruticans*, si produceva un acido monobasico della composizione  $C_8H_8O$  fus. a  $180^\circ$  (non corretto). Avendo ora l'a. ripreso lo studio della teucrina e dei suoi derivati osservò che il detto acido non è altra cosa che acido anisico.

**Note mineralogiche ; di G. Freda, p. 248.**

I. *Sulle Humite verde del Monte Somma*. Si presenta sotto forma di grossi grani cristallini, di color verde chiaro e lucentezza vitrea ; la durezza è uguale a 6,5, il p. sp. è 3,21. Infusibile al cannello, subisce per forte riscaldamento la perdita di 1,08 %.

Ha la seguente composizione:

SiO <sub>2</sub>	35,17
Fl	3,41
MgO	54,83
FeO	3,76
CaO	1,69
MnO	} . . tracce
NiO	

---

98,86

II. *Su d'una varietà cupriferà di Pirosseno.* Costituisce degli arnioni di figura irregolare e variabile grandezza, dotati di bel colore ceruleo; ha aspetto litoideo, e tessitura granulosa finissima; la sua durezza è 5,5, il p. sp. 3,19. Al cannello fonde in vetro turchino; e la polvere, che è di color cinereo, calcinata in presenza dell'aria prende una tinta rosea.

La composizione centesimale è la seguente:

SiO <sub>2</sub>	42,73	28,14	d'ossigeno
CaO	24,18	6,91	} 14,94
MaO	17,80	7,12	
FeO	4,22	0,94	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06		
CuO	0,94		
<hr/>			
100,93			

III. Ad alcuni saggi della precedente sostanza se ne unisce un'altra incolore, dotata di grande traslucidezza e di splendore qual di vetro bagnato; la sua durezza è appena inferiore a quella della fluorina, ed il suo p. sp. è 3,05. Al cannello fonde in limpido vetro. Ha la seguente composizione:

SiO <sub>2</sub>	46,70	24,91	d'ossigeno
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09		} 16,66
CaO	39,62	11,31	
MgO	13,38	5,35	

L'a. non si crede autorizzato a decidere se si tratti di un prodotto nuovo o d'una varietà di *Monticellite*.

IV. *Su di un nuovo caso di metamorfismo della Leucite.* Questo caso si presenta in alcuni massi cristallini del M. Somma dove in mezzo ad una pasta costituita da un miscuglio di melilite, mica magnesiaca e pleonaste, sono sparsi grossi noduli di leucite, che presentano il fatto singolare d'essere formati da una zona periferica opaca e bianca, che circonda un nucleo vetroso jalino risultante da leucite indecomposta.

L'a. riporta l'analisi della sostanza bianca nella sua integrità (a), della stessa privata dal carbonato calcico (b) e della leucite che forma il nucleo interno (c).

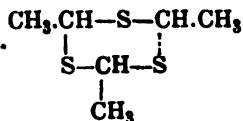
	a	b	c
SiO <sub>2</sub>	38,40	42,61	55,78
CO <sub>2</sub>	4,27	—	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,18	20,96	22,12
CaO	26,83	24,47	19,81
MgO	3,96	4,28	
K <sub>2</sub> O	5,60	6,49	19,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tracce	tracce	0,59
Na <sub>2</sub> O	"	"	tracce
<hr/>		<hr/>	
99,24		98,61	98,72

**Sulla costituzione della tioaldeide e della carbovaleraldina ; di I. Guareschi, p. 65.**

Per ossidazione della tioaldeide con permanganato potassico l'a. ha ottenuto: acido solforico, acido acetico, acido etilidendisolforico, ed ossisolfuri tra i quali  $C_6H_{12}S_3O_3$ .

Per ossidazione con permanganato di zinco ha ottenuto: acido solforico, acido acetico, solfo ed ossisolfuri come  $C_6H_{12}S_3O_5$ ,  $C_6H_{12}S_3O_4$ ,  $C_6H_{12}S_3O_2$ .

La formazione dell'acido etilidendisolforico e degli ossisolfuri dimostrerebbe che nella tioaldeide solida siano riuniti tre gruppi  $C_2H_4S$  concatenati per mezzo dello zolfo e confermerebbe quindi la seguente formula :



ammessa da alcuni chimici.

Quanto alla carbovaleraldina, l'a. ha provato che per l'azione del percloruro di ferro si forma dell'acido solfocianico, per l'azione del permanganato potassico si forma acido cianidrico, acido solforico ed acido valerianico e finalmente per l'azione del percloruro di ferro ed un eccesso di acido cloridrico si forma del bisolfuro solfocarbamico.

La carbovaleraldina si comporta dunque come la carbotialdina.

Essa deve quindi considerarsi come tiocarbamato di valerilidene



Queste e le precedenti esperienze dell'a. confermerebbero la formola generale  $CS \overset{NH}{\underset{Sn}{\text{N}}} (C_n H_m)_2$  proposta da E. Mulder per le carboaldine.

Per le esperienze precedenti. V. Gaz. ch. ital. T. VIII, p. 246. e T. IX, p. 75.

**Trasformazione dello scatol in indol e preparazione dell'indol di M. Fileti, p. 721. V. Gazz. ch. It. t. XIII, p. 378.**

**Sintesi dello scatol; di M. Fileti, p. 725. V. Gaz. ch. ital. t. XIII, p. 358.**

#### Atti del R. Istituto Veneto.

Serie 6<sup>a</sup>, t. I, 1883, Disp. 1<sup>a</sup>-9<sup>a</sup>

Nelle prime 9 dispense non è contenuto di chimica che la sola memoria del prof. Bizio sulla decomposizione dell'acido ossalico sciolto nell'acqua, già inserita a pag. 381 di questo Vol. della Gazzetta.

## **Eteri benzilici delle diossibenzine**

**di GUIDO PELLIZZARI.**

---

Nei tentativi fatti allo scopo di separare la metilarbutina dall'arbutina, il prof. U. Schiff preparava fra gli altri composti anche la benzilarbutina, dalla quale ottenne poi un composto nitrosostituito; questi corpi sdoppiati a caldo mediante acidi allungati condussero al benzilidrochinone e ad un nitrobenzilidrochinone: egli ebbe inoltre un altro composto nitrico trattando quel benzilidrochinone coll'acido nitrico. Invitato dal prof. Schiff preparai alcuni di questi composti partendo direttamente dall'idrochinone, onde poterli paragonare a quelli provenienti dall'arbutina e nello stesso tempo estesi il mio studio sopra altri derivati analoghi delle diossibenzine.

Quantità equimolecolari d'idrochinone sciolto in poco alcool e di bromuro di benzile furono poste a reagire in presenza di una corrispondente quantità di potassa sciolta nell'alcool. Già a freddo la reazione comincia e si compie rapidamente quando si aiuti col calore; la soluzione imbrunisce mentre si depongono dei cristalli di bromuro di potassio. Decomposto tutto il bromuro di benzile si acidula con un po' d'acido solforico e si aggiunge acqua; la quale precipita una sostanza cristallina. L'alcool a freddo scioglie una parte di questo prodotto e tutta la materia colorante, lasciando indietro una massa cristallina quasi bianca.

*Monobenzilidrochinone.* La sostanza sciolta dall'alcool vien ricristallizzata dall'acqua bollente, che, lasciando indisciolta la materia colorante, depone col raffreddamento belle lamine di splendore argenteo fusibili a 122°, solubilissime in alcool, etere, cloroformio, benzina, poco solubili in acqua bollente, solubilissime in soluzione di potassa. Questi cristalli in tutte le loro proprietà risultano perfettamente identici al benzilidrochinone ottenuto dallo sdoppiamento della benzilarbutina.

*Dibenzilidrochinone.* Più in alto è stato indicato che il prodotto della reazione del bromuro di benzile sull'idrochinone in presenza di potassa, oltre al monobenzilidrochinone, separato dal pro-

dotto greggio della reazione con lavaggi di alcool a freddo, dà pure una sostanza cristallina assai meno solubile nell' alcool. Sciolta in alcool bollente si depone in belle lamine lucenti fusibili a  $130^{\circ}$ , insolubili nell'acqua e nella potassa acquosa ed assai solubili in benzina etere e cloroformio.

All'analisi dette:

I. gr. 0,2526 di sostanza dettero gr. 0,7646 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1448 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. gr. 0,2724 di sostanza dettero gr. 0,8244 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1528 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Corrispondenti su 100 parti a

	I	II	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}_7\text{H}_7 \\ \searrow \text{OC}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$
C	82,55	82,53	82,75
H	6,36	6,23	6,21

Questa sostanza, che corrisponde al dibenzilidrochinone, si forma in assai grande quantità quando si lavora colle proporzioni di sostanza calcolate per il monobenzilidrochinone, tanto che su 10 gr. d'idrochinone ottenni gr. 6,5 di composto monobenzilico e gr. 13 del dibenzilico e quindi, fatta la reazione e precipitati con acqua gli eteri benzilici formati, conviene estrarre con etere il liquido per riprendere l'idrochinone rimasto inalterato. Se poi si fa la reazione con la quantità doppia di bromuro di benzile allora la rendita del dibenzilidrochinone è quasi teorica.

*Benzildinitroidrochinone.* Quando nell'acido nitrico concentrato e raffreddato si getta poco alla volta il monobenzilidrochinone polverizzato si forma una sostanza gialla, la quale cristallizzata dall'alcool si presenta in magnifiche lamine splendenti di un giallo oro; solubili nell'etere, nella benzina ed anche nell'acqua bollente. Il punto di fusione è  $137^{\circ}$ . Sottoposta all'analisi dette dei valori corrispondenti ad uno dei quattro possibili benzildinitroidrochinoni.

Gr. 0,2568 di sostanza dettero gr. 0,507 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0802 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ossia in parti centesimali.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}_7\text{H}_7 \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$
C	53,84	53,79
H	3,47	3,45

Questa sostanza disponendo ancora di un ossidrile può dare



dei derivati metallici stabili, che si preparano assai facilmente. In fatti colla potassa formano degli aghi rossi che nel vuoto perdono una molecola d'acqua di cristallizzazione cangiando il colore cinabro primitivo in un rosso scuro con magnifici riflessi metallici. Lasciata all'aria riprende assai prontamente il suo colore cinabro insieme alla molecola d'acqua. Quando è scaldata detona violentemente, come infatti accadde in alcuni tentativi analitici.

Il benzildinitroidrochinone coll'ammoniaca dà pure un composto rosso e siccome esso si forma anche per via secca, volli dosare l'ammoniaca pesandone la quantità assorbita. In apposito tubo posi una quantità pesata del composto nitrosostituito e vi feci passare una corrente di ammoniaca secca. La sostanza si riscalda prendendo un bel colore rosso sangue; ma continuando la corrente, il colore lentamente varia finchè tutta la massa ha assunto un color rosso mattone. Notato il fatto feci quindi passare una corrente d'aria secca onde pesare l'apparecchio nelle stesse condizioni di prima. Ma al passaggio dell'aria si sprigionò una gran quantità d'ammoniaca assai maggiore di quella che il solo vuoto dell'apparecchio poteva contenere e nel tempo stesso il colore della sostanza ritornò del suo bel rosso sangue primitivo. Ripetuti esperimenti mi convinsero che il benzildinitroidrochinone poteva dare coll'ammoniaca due composti distinti.

Ecco i dati analitici (1).

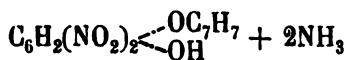
I. gr. 1,380 di sostanza assorbono al massimo gr. 0,1574 di ammoniaca ed esposti all'aria ritennero solo gr. 0,0792.

II. gr. 1,153 di sostanza assorbono al massimo gr. 0,1332 di ammoniaca ed esposti all'aria ritennero solo gr. 0,0647.

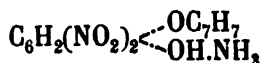
Ossia su 100 parti di sostanza.

	I	II
Ammoniaca ritenuta al massimo	11,40	11,55
Ammoniaca ritenuta all'aria libera	5,74	5,61

questi aumenti di peso corrispondono ai due seguenti composti ammoniacali.



calcolata 11,72 %



calcolata 5,86 % di ammoniaca

Il composto corrispondente ad una sola molecola d'ammoniaca

(1) Per determinare il massimo d'ammoniaca assorbita mi fu d'uopo pesare l'apparecchio pieno di questa e quindi misurato il volume, calcolare la differenza di peso rispetto all'aria e tenerne conto nei calcoli dei risultati.

è stabile e può essere ricristallizzato senza alterazione, mentre il composto con due molecole è stabile soltanto in una atmosfera di ammoniacca.

Questo fatto assai notevole trova un riscontro nelle pubblicazioni di L. Troost sopra combinazioni di acidi monobasici con quantità eccessive di ammoniacca (1). Ritrovato ora tale fatto per composti di acidità assai minore, mi sembrava abbastanza importante per fare altri esperimenti in proposito con sostanze consimili. Ho già ottenuto qualche resultamento coll'acido picrico e mi riprometto di darne quanto prima ulteriore comunicazione.

*Dibenzilnitroidrochinone.* Se il dibenzilidrochinone finamente polverizzato si getta nell'acido nitrico concentrato; adagio, adagio ingiallisce; ma quando si aiuti la reazione con leggero riscaldamento, allora in breve la massa prende un colore citrino e mediante cristallizzazioni dall'alcool si può separare una sostanza in lunghi aghi gialli fusibili a 88°.

Detto i seguenti resultati analitici:

gr. 0,2736 di sostanza dettero gr. 0,7160 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1280 di H<sub>2</sub>O.

Corrispondenti su 100 parti a

	Trovato	calcolato per $C_6H_5(NO_2) \begin{smallmatrix} \diagup OC_7H_7 \\ \diagdown OC_7H_7 \end{smallmatrix}$
C	71,37	71,64
H	5,19	5,07

Il dibenzilnitroidrochinone non dà nessun derivato metallico, non avendo ossidrili liberi.

Tentai la riduzione dei due composti nitrici in soluzione acetica con cloruro stannoso. Mediante la reazione rossa col furfurol potei constatare la formazione di composti amidati; ma i loro doppi cloruri sono troppo solubili e non si separano spontaneamente e le basi libere ed i loro cloridrati sono troppo alterabili per poterli facilmente separare allo stato di purezza. Non potendo lavorare che sopra quantità relativamente piccole di composto nitrico non riuscì ad alcun composto abbastanza puro per l'analisi.

*Dibenzilresorcina.* Quantità equimolecolari di resorcina, di bromuro di benzile e di potassa reagirono in soluzione alcoolica come si è detto per l'idrochinone. Decomposto interamente il bromuro di benzile si acidula con acido cloridrico e con acqua precipita una

(1) Comptes rendus V. 79, p. 578.

massa sciropposa molto densa, che fu lavata ripetutamente con acqua a fine di liberarla da tutto il bromuro di potassio formato.

Questa sostanza semisolida si scioglie nei soliti solventi e dall'alcool deposita piccole lamine bianche e splendenti, che purificate fondono a  $79^{\circ}$  e che rappresentano la dibenzilresorcina.

I. gr. 0,2575 di sostanza dettero gr. 0,7794 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1446 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. gr. 0,2642 di sostanza dettero gr. 0,7983 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1454 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

E su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \text{OC}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$
	I	I	
C	82,55	82,41	82,75
H	6,23	6,12	6,21

Separata la sostanza cristallina, che si forma in poca quantità, il liquido alcoolico lascia una materia pastosa da cui non fu possibile ricavare niente di cristallino; etere, benzina, cloroformio, acido acetico ed altri solventi mi dettero sempre lo stesso prodotto. Tentai la distillazione col vapore d'acqua e la distillazione nel vuoto (1) ma sempre senza buoni resultamenti. M'importava di potere isolare la monobenzilresorcina e nella speranza che potesse formare un derivato potassico solubile trattai la massa con potassa acquosa; ma pur sciogliendosi in parte non potei mai arrivare ad una sostanza cristallina. Io credo che quella pasta non sia che una mescolanza dei due eteri benzilici con una resina che ne impedisce la cristallizzazione. Cercai di potere ottenere dei derivati facilmente cristallizzabili facendo agire su quel prodotto l'anidride acetica come pure il bromo, il cloro e l'acido nitrico, ma non potei mai arrivare a nulla di ben caratterizzato. Come il metodo più razionale per la separazione della monobenzilresorcina, ritornai alla potassa acquosa e più volte sciolsi e riprecipitai con acido cloridrico una parte di quel prodotto; ed asciugato nel vuoto si presentava sempre come una massa bruna semisolida che analizzata dette:

(1) Nella distillazione nel vuoto il composto si decompone e si ottiene anche una certa quantità di resorcina.

gr. 0,2818 di sostanza diedero gr. 0,8206 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1566 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}_7\text{H}_7 \\ \nwarrow \text{OH} \end{smallmatrix}$
C	79,41	78,00
H	6,17	6,00

Anche l'analisi mostrava che il composto conteneva ancora qualche sostanza estranea e probabilmente un po' di composto dibenzilico. Volli cambiare il modo di eseguire la reazione nel dubbio che le condizioni di temperatura o la presenza dell'alcool potessero dar luogo a reazioni secondarie e dopo varie prove ottenni migliori risultati operando nel seguente modo:

Pesi equimolecolari di resorcina e di bromuro di benzile furono messi a contatto con una soluzione acquosa di potassa, agitando a freddo in un matraccio tutta la mescolanza per vari giorni finché tutto il bromuro di benzile fosse decomposto. In questo modo si evitava l'alcool e la reazione avveniva molto lentamente, giacché il bromuro di benzile è pochissimo solubile in una soluzione acquosa di potassa. Finita la reazione, al fondo del matraccio si trova un prodotto semifluido e scuro somigliante a quello già ottenuto operando nel modo poc'anzi descritto, e dal quale si può ricavare una buona quantità di dibenzilresorcina. Nel liquido alcalino sovrastante a quella sostanza semifluida si trova sciolta una materia, la quale coll'aggiunta di un acido precipita in fiocchi giallognoli, che raccolti sopra un filtro e lavati si presentano come una massa solida, amorfa, solubile in alcool, benzina, etere, acido acetico, cloroformio e dai quali non potei mai ottenerla cristallina.

gr. 0,2492 di sostanza dettero gr. 0,7178 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1346 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

E per 100.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}_7\text{H}_7 \\ \nwarrow \text{OH} \end{smallmatrix}$
C	78,55	78,00
H	6,00	6,00

Questa sostanza rappresenta quindi probabilmente la monobenzilresorcina che senza dubbio è solida e che deve esser contenuta per la massima parte nel prodotto semifluido soprammentato; però dubito ancora che vi sia frammista qualche sostanza, che pure in piccolissima quantità, ne impedisce la cristallizzazione.

Tanto questo corpo come la dibenzilresorcina si resinificano quando si tenti di ottenere un derivato nitrosostituito.

*Dibenzilpirocatechina.* Condotta la reazione come per l'idrochinone e per la resorcina, si precipita con acqua un liquido denso e scuro, il quale trattato con potassa acquosa si scioglie in parte lasciando indietro una sostanza pastosa, che dall'alcool cristallizza in aghi appena giallognoli fusibili a  $61^{\circ}$  e che all'analisi mostrò essere dibenzilpirocatechina.

gr. 0,2578 di sostanza dettero gr. 0,7792 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0.1482 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

E in parti centesimali.

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$
C	82,43	82,75
H	6,38	6,21

La dibenzilpirocatechina è solubile nei soliti solventi e trattata con acido nitrico dà un composto nitrosostituito che cristallizza in aghi gialli opachi fusibili a  $98^{\circ}$ .

Quella porzione del prodotto della reazione che si scioglie nella potassa acquosa, all'aggiunta di un acido precipita sotto forma di un liquido scuro assai scorrevole. Esso si decompone verso  $200^{\circ}$ , ma può venir distillato col vapor d'acqua. Col cloruro ferrico dà una leggera reazione violacea, la quale attesta la presenza di un ossidrile fenico. È dunque probabile che questo composto liquido sia la monobenzilpirocatechina. Trattato con acido nitrico concentrato, questo liquido reagisce agglomerandosi in una massa solida che in soluzione alcoolica cristallizza in aghi gialli e lucenti fusibili a  $129^{\circ}$ .

Voleva pure ottenere gli eteri benzilici dell'orcina o del pirogallol ma fatta la reazione non ricavai che delle sostanze così poco caratterizzabili che ne tralasciai lo studio.

Le sostanze dunque ch'io ho potuto ricavare ed analizzare sono le seguenti:

Benzilidrochinone	fus. a $122^{\circ}$
Benzildinitroidrochinone	» a $137^{\circ}$
Dibenzilidrochinone	» a $130^{\circ}$
Dibenzilnitroidrochinone	» a $83^{\circ}$
Benzilresorcina	» —
Dibenzilresorcina	» a $76^{\circ}$
Dibenzilpirocatechina	» a $61^{\circ}$

Firenze. Istituto Superiore.

## Nuove ricerche sull'arbutina;

di UGO SCHIFF.

In altra mia nota (Gazz. chim. t. XI, p. 99) ho comunicato, come non sia riuscito a separare la metilarbutina dall'arbutina nè coll'applicazione di solventi, nè fondendo parzialmente la mescolanza naturale di questi due glucosidi. Più tardi (Gazz. chim. XII, p. 460) ho potuto ottenere la metilarbutina, facendo agire l'ioduro metilico sulla arbutina in soluzione alcalina di potassa caustica. Per potere più direttamente confrontare questa metilarbutina con quella naturale e per separare questa dall'arbutina, ho ora fatto il tentativo d'introdurre un radicale alcoolico superiore nell'arbutina, per trasformarla in un composto assai meno solubile della metilarbutina.

*Isoamilarbutina.* La trasformazione in isoamilarbutina mediante il bromuro isoamilico in soluzione alcoolica, non si mostrava adatta al mio scopo. Si formano nel tempo stesso dei corpi oleosi, che impediscono la cristallizzazione e che soltanto in parte possono essere eliminati mediante etere. L'isoamilarbutina fu del resto ottenuta cristallizzata in aghi e fu constatato il suo sdoppiamento in glucosio ed isoamidrochinone. Quest'ultimo fu ottenuto soltanto in forma di un liquido oleoso, il quale, trattato a freddo con acido nitrico allungato dava un prodotto nitrico, cristallizzato in piccoli aghi gialli, fusibili già nell'acqua bollente e che danno coll'ammoniaca un composto cristallino di colore arancio cupo. Ma la metilarbutina che si trovava nelle ultime acque madri non poteva in fine essere separata allo stato puro e la quantità del prodotto impuro era talmente piccola, che mi sembra assai probabile che il radicale alcoolico superiore, come in altri casi simili, abbia in parte spostato quello inferiore. Abbandonai perciò questa via per provare il metodo indicato mediante un'altra specie di radicale alcoolico.

*Metilarbutina.* Molto bene corrispondeva al mio scopo la trasformazione dell'arbutina in benzilarbutina. Furono adoperati gr. 2,46 (cc. 1,5) di bromuro benzilico ed 1 gr. di potassa caustica in soluzione alcoolica sopra ogni gr. 5 di mescolanza arbutinica. La reazione si compie lentamente già a freddo. Scaldati a ricadere in soluzione alcoolica, la reazione si compie facilmente e senza che il liquido notevolmente si colori. Il bromuro potassico si separa in

forma di una crosta aderente alle pareti del matraccio. Essenziale egli è, che il liquido, a reazione compiuta, abbia tuttora reazione alcalina debole e che tutto il bromuro benzilico sia decomposto. Trovandosi di quest' ultimo anche in piccola quantità può allora nelle ulteriori operazioni formarsi un poco di acido bromidrico, che facilmente sdoppia la benzilarbutina.

Nella soluzione alcoolica decantata si fa passare una corrente di gas carbonico, per precipitare l'eccesso di potassa come carbonato; si evapora poi il liquido a piccolo volume e si aggiunge dell'acqua. La benzilarbutina si precipita quasi completamente in forma di una massa bianca cristallina. Una piccola quantità di essa ed un poco di bromuro potassico si trovano nella soluzione acquosa insieme alla metilarbutina. Si evapora la soluzione acquosa e si estrae la metilarbutina mediante alcool assoluto, separandola dal bromuro potassico. Il residuo della soluzione alcoolica viene nuovamente sciolto nell' acqua e la soluzione viene per due volte agitata con sempre mezzo volume di etere, per eliminare una sostanza resinosa che altrimenti impedirebbe la cristallizzazione. Finalmente si scolera col carbone animale e si ricristallizza più volte dall' acqua. In questo modo riusciva finalmente a separare la metilarbutina naturale in lunghi aghi bianchi, che rinchiudono, come la metilarbutina artificiale, ancora una molecola di acqua di cristallizzazione e che hanno perciò la formola  $C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$ .

gr. 0,4810 perdevano sino a  $120^\circ$ .

gr. 0,0252 di acqua = 5,85 %  
per  $H_2O$  si calcola 5,92 %

La preparazione aveva il punto di fusione  $174^\circ$  e si rappigliava di nuovo in cristalli tra i  $120$  e  $125^\circ$ . Il preparato artificiale, probabilmente più puro, fondeva a  $175-176^\circ$ . Col cloruro ferrico non si ha più nessuna colorazione azzurra. Non riduce il liquore cupro potassico e si comporta in ogni riguardo come il composto artificialmente ottenuto, col quale è senza dubbio perfettamente identico.

Adoperava ancora un secondo metodo col quale sperava di potere nel tempo stesso ottenere l'arbutina allo stato puro. Questo metodo è basato sopra una antica mia osservazione (Ann. der chem. 154, p. 244) che l'arbutina cioè, subisce facilmente l'azione ossidante dell'ossido o del carbonato argentario, trasformandosi in un composto (diarbutina), il quale colla riduzione passa nuovamente in arbutina. Avendo trovato che in queste condizioni la metilarbutina è assai meno ossidabile dell'arbutina, sottoposi 12 gr. di mescolanza







Analisi del composto anidro :

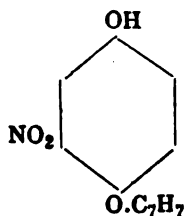
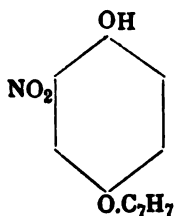
gr. 0,2521 davano gr. 0,5204  $\text{CO}_2 = 56,31 \%$  C.  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  56,02  
 , , 0,1118  $\text{H}_2\text{O} = 4,93 \%$  H. 5,16

La benzilnitroarbutina fonde a  $142-143^\circ$  imbrunendo e decomponendosi parzialmente.

**Benzilnitroidrochinone.** La benzilnitroarbutina scaldata in soluzione acquosa coll'acido solforico allungato, si sdoppia colla medesima facilità che la benzilarbutina. Il



che si forma in questa reazione, non fu analizzato, risultando la sua composizione direttamente da quella della benzilnitroarbutina. La costituzione deve corrispondere ad una delle formule



Cristallizza dall'acqua bollente in lunghi aghi colore d'oro, che fondono a  $156-158^\circ$ , con completa decomposizione. Forma coll'ammoniaca un composto che cristallizza in scagliette colore cinabro assai risplendenti. Il composto potassico forma aghi rossi.

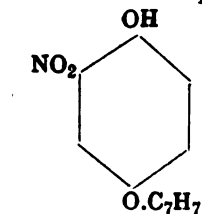
Quando si sottopone all'azione dell'acido nitrico il benzilidrochinone prima separato dalla benzilarbutina, operando del resto esattamente come è stato indicato per quest'ultimo, il risultato è nondimeno differente. Si ottengono anche in questo caso aghi colore d'oro che danno anch'essi una combinazione rossa coll'ammoniaca, che mostrano all'incirca lo stesso aspetto e le medesime condizioni di solubilità, ma che differiscono in ciò, che essi fondono *senza decomposizione* a  $137^\circ$ , rappigliandosi in cristalli col raffreddamento. G. Pellizzari ha fatto vedere nella memoria precedente, servendosi di benzilidrochinone ottenuto per altra via, che quel prodotto nitrosostituito è uno dei quattro isomeri del benzildinitroidrochinone  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O.C}_7\text{H}_7 \end{array}$ , come lo stesso Pellizzari ha dimostrato che il dibenzilidrochinone forma solamente un composto mononitrico.

Confrontandosi fra di loro i prodotti nitrici, che in condizioni perfettamente eguali si formano mediante l'azione dell'acido nitrico concentrato ed incolore sui derivati dell'idrochinone, allora si vede formarsi :

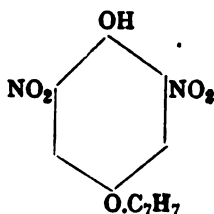
Dall'arbutina un derivato dinitrico; dalla benzilarbutina un derivato mononitrico; dal benzilidrochinone un derivato dinitrico; dal dibenzilidrochinone un derivato mononitrico.

Sembra dunque che la sostituzione alcoolica nell'idrogeno idrossilico dell'idrochinone abbia una influenza piuttosto rilassante riguardo alla sostituzione nitrica nel nucleo. Questo confronto non può essere esteso agli eteri metilici ed etilici già conosciuti dei nitroidrochinoni, siccome per la preparazione di questi composti la nitrurazione è stata eseguita in altre condizioni ed applicando acido nitrico fumante. Tuttavolta se ne deduce che *caeteris paribus* l'idrochinone viene dall'acido nitrico assai più facilmente attaccato dei suoi eteri monoalcooliche e questi più facilmente degli eteri dialcooliche.

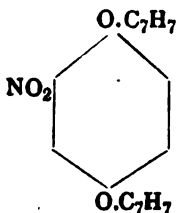
Se a questa influenza rilassante dei gruppi benzilici rispetto alla sostituzione nitrica negli atomi di carbonio circonvicini del nucleo, si può attribuire un qualche valore riguardo alla fissazione della probabile costituzione di quei composti, allora si avrebbero le seguenti formole come quelle maggiormente verosimili.



Benzilnitroidrochinone



Benzildinitroidrochinone



Dibenzilnitroidrochinone

Già l'ultima di queste formole è l'unica possibile a seconda delle teorie generali oggi ammesse.

Firenze. Istituto di studi superiori.

## Studi sulla resina di thapsia;

di F. CANZONERI.

Malgrado l'importanza farmaceutica che la *Thapsia garganica* presenta per le sue proprietà vescicatorie, nessun chimico, che io sappia, si è finora occupato dello studio di questa pianta.

Solo in un volume del Boll. Gén. Thérap. (t. 199, 1868), mi è capitato di leggere una memoria di S. Martin sulla resina di tapsia commerciale. Però i risultati ottenuti dall'autore non hanno chimicamente alcuna importanza e lasciano il terreno come inesplorato.

Ho sottoposto a diversi metodi di estrazione le radici di tapsia secche e tagliuzzate, come quelle che contengono in maggior copia il latte vescicatorio, ma nessuno mi ha dato buoni risultati. Solo nello spostamento delle radici secche con alcool bollente, in apparecchio continuo, ho ottenuto una sostanza bianca, amorfa, dell'apparenza della cera, poco solubile nell'etere e nel  $S_2C$  e che purificata fonde verso  $90^\circ$ . Ma di essa non mi sono più di tanto occupato parendomi di nessuna importanza.

L'etere è il solvente più appropriato per ispogliare la tapsia dai suoi principii.

A diverse riprese ho trattato circa 20 kg di radici secche con etere, in un apparecchio a spostamento. Ciascuna porzione era tenuta per un pajo di giorni. L'etere, fortemente colorato in giallo, distillato lasciava come residuo una resina color d'ambra di consistenza sciropposa fortemente vescicatoria.

Adoperando i varii solventi non mi è riuscito d'isolare alcuna sostanza da questa resina, ma se si tratta anche a freddo con una soluzione concentrata di KOH, essa vi si discioglie, decomponendosi, con un notevole sviluppo di calore. Per soluzioni più diluite di KOH è necessario un leggero scaldamento.

I miei studii sono stati rivolti sui prodotti che in questa decomposizione prendono origine.

Neutralizzando la soluzione potassica della resina con HCl, si forma un abbondante precipitato giallo caseoso, di odore sgradevole, costituito da un miscuglio di eteri ed acidi grassi liquidi e solidi e da sostanze resinose.

Da esso mi è riuscito d'isolare:

1. Dell'acido caprilico normale  $C_8H_{16}O_2$ .  
 2. Un nuovo acido della serie  $C_nH_{2n-2}O_4$ , che io chiamo acido tapsico.

3. Una sostanza neutra, vescicatoria, che non contiene azoto.

Comincerò dalla descrizione di questa ultima che ho ottenuto solo in piccolissima quantità e non in tutte le preparazioni. Sembra che la concentrazione delle soluzioni di potassa e la temperatura influiscano sul rendimento. Inoltre essa si purifica difficilmente dalle sostanze resinose e dalla cera che ordinariamente la inquinano.

È solubile nell'alcool caldo, da cui per raffreddamento si deposita in laminette splendenti fusibili ad  $87^\circ$ ; è anche solubile nell'etere e nel solfuro di carbonio. Le soluzioni sono vescicatorie. Scaldata con soluzione concentrata di KOH vi si discioglie parzialmente e si riprecipita inalterata e cristallizzata allungando la soluzione con acqua. Anzi è stato con tal mezzo che io la ho ottenuto dalla soluzione potassica primitiva. Bollita cogli acidi concentrati non si altera. Scaldata sopra una lamina di platino brucia senza lasciare alcun residuo, emanando un odore grato.

Una sola combustione che ho potuto fare non mi permette per ora alcun giudizio sulla natura di questa importante sostanza.

#### *Acido tapsico $C_{16}H_{30}O_4$ .*

È stato ottenuto spremendo tra carta il precipitato semi-oleoso sopra cennato, che si forma neutralizzando con HCl la soluzione della resina nella potassa acquosa, e cristallizzando ripetute volte dall'alcool bollente in presenza di carbone animale.

In seguito ho trovato più conveniente il seguente metodo.

Se si lascia riposare 24 ore la soluzione potassica concentrata della resina, si trova un abbondante precipitato cristallino, che costituisce il sale potassico dell'acido, il quale raccolto su filtro e lavato un paio di volte con poca acqua, è quasi bianco. Sciogliendolo in molta acqua, filtrando e precipitando la soluzione con HCl, si ottiene l'acido sotto forma di un precipitato caseoso perfettamente bianco. Cristallizzato dall'alcool si presenta in isquamette bianche splendenti, fusibili a  $123-124^\circ$ . Nell'acqua è quasi insolubile; è solubile nell'alcool, meno nell'etere, quasi insolubile nella benzina e nel solfuro di carbonio.

Scaldato fortemente è capace di distillare inalterato; sulla lamina di platino brucia coll'odore particolare della cera bruciata.

Il bromo e l'acido nitrico concentrato l'attaccano difficilmente.

Due combustioni di quest'acido mi hanno fornito i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2939 di sostanza diedero gr. 0,7244 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2893 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. Gr. 0,2496 di sostanza diedero gr. 0,6636 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2680 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cioè in 100 parti :

	I	II
C —	67,22	67,10
H —	10,98	11,05

La teoria per un acido della formola  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$  richiede:

C — 67,13; H — 10,49 %

Esso come vedremo in seguito è un acido bibasico, e precisamente un omologo inferiore dell'acido roccellinico, fusibile a  $132^\circ$ , uno tra i pochi termini elevati di questa serie che si conoscono, contenuto nella *Roccella fuciformis* e studiato da Hesse (1).



Facendo bollire per mezz'ora l'acido tapsico con anidride acetica e diluendo, dopo il raffreddamento, con acqua, si deposita una sostanza oleosa che non tarda a solidificarsi. Raccolta sopra un filtro, asciugata e cristallizzata dalla benzina, si presenta come una polvere bianca cristallina fus. a  $71^\circ$ .

Essa è l'anidride tapsica. Infatti:

Gr. 0.2194 di sostanza bruciati con ossido di rame fornirono gr. 0,5611 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2132 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cioè per 100:

C — 69,74; H — 10,79.

La teoria per la formola  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$ , richiede :

C — 70,16; H — 10,44 %

Questa analisi viene dunque a confermare la formola precedentemente data a questo nuovo acido e la sua bibasicità.

(1) Ann. 113, 334.

L'anidride è poco stabile: basta farla bollire con acqua od anche con alcool perchè si ripristini l'acido.



L'ho preparato scaldando in tubi chiusi per quattro ore, a  $170-180^\circ$ , l'acido tapsico con un eccesso di anilina.

Il contenuto versato in una capsola, per aggiunta di alcool lascia depositare una polvere cristallina, che fu raccolta su filtro, lavata ripetute volte con alcool, quindi purificata per cristallizzazioni dall'alcool.

È una polvere bianca cristallina fus.  $162-163^\circ$ , che all'aria si colora un poco in violetto.

Bruciati con ossido di rame

Gr. 0,3344 di sostanza fornirono gr. 0,7920 di  $CO_2$  e gr. 0,3366 di  $H_2O$ .

Cioè per 100:

C — 76,64; H — 9,73;

La teoria richiede:

C — 77,06; H — 9,17 %

Anche Hesse in condizioni simili ha ottenuto l'anidride roccellinica in laminette fusibili a  $55^\circ$ .

Questa grande differenza nel punto di fusione delle anilidi, mi fa pensare che se questi due acidi differiscono poco nella composizione centesimale debbono avere d'altra parte una struttura molecolare molto diversa.



Si deposita in polvere bianca cristallina aggiungendo l'acido ad una soluzione alcoolica di potassa. Fu lavato bene con alcool, fino ad eliminazione della KOH, e ricristallizzato per evaporazione della soluzione acquosa. È in prismetti splendenti che non contengono acqua di cristallizzazione. Una determinazione di potassio nel sale previamente disseccato a  $120^\circ$ , mi ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,2706 di sale diedero gr. 0,1277 di  $K_2SO_4$ .

Cioè per 100:

K — 21,15.

La teoria richiede

K — 21,54 %.

*Sale baritico*  $C_{16}H_{28}O_4Ba$ .

È una polvere bianca, amorfa, affatto insolubile nell'acqua e pochissimo nell'alcool bollente che precipita trattando la soluzione del sale potassico con nitrato baritico. Il precipitato ben lavato e dissecato per 3 ore a  $120^\circ$ , fu sottoposto ad una determinazione di bario.

Gr. 0,2444 di sale fornirono gr. 0,1339 di  $BaSO_4$ . Cioè:

$$Ba - 32,21 \%$$

mentre la teoria ne richiede 32,54.

*Sale di argento*  $C_{16}H_{28}O_4Ag_2$ .

Venne anch'esso preparato dal sale potassico, precipitando con soluzione di nitrato di argento. Precipitato bianco insolubile, che annerisce esposto alla luce e per lo scaldamento.

Disseccati nel vuoto e bruciati

Gr. 0,3027 di sale fornirono gr. 0,1300 di argento.

Cioè in 100 parti:

$$Ag - 42,95.$$

La teoria ne richiede 43,02.

L'acido tapsico fatto bollire con una soluzione di ammoniaca vi si discioglie e pel raffreddamento si deposita una nuova sostanza cristallizzata che probabilmente è un amide dell'acido.

Una porzione del sale baritico secco, intimamente mescolato con un eccesso di idrato baritico, fu sottoposta, per piccole frazioni, alla distillazione secca graduale, nella speranza di ottenere l'idrocarburo saturo  $C_{14}H_{30}$ , che in questo caso avrebbe dovuto prendere origine, e confrontarlo con quello recentemente ottenuto da Krafft nel suo lavoro sulle paraffine (1).

Ma nel fatto avviene una decomposizione molto più profonda, per la quale distilla un miscuglio oleoso di idrocarburi saturi e non saturi, di odore muschiato, che per la loro piccola quantità non ho potuto isolare. Ho notato solamente che saturando con bromo il prodotto della distillazione, la maggior parte vi si combina formando una sostanza solida che asciugata bene tra carta e cristallizzata dall'alcool si presenta in aghetti bianchi fus. a  $73^\circ$ .

(1) Ber. t. 16, 1687.



*Acido caprilico normale*  $C_8H_{16}O_2$ .

Distillando col vapor d'acqua il precipitato oleoso che, come ho già detto si ottiene neutralizzando la soluzione potassica con HCl, dopo averla liberata dal sale potassico dell'acido tapsico e allungata con acqua, passa un olio giallo trasparente più leggiero dell'acqua, di odore etereo pungente, il quale venne estratto con etere, disseccato sul cloruro di calcio e sottoposto alla distillazione. Una piccola porzione, di odore etereo molto grato, passò sotto i  $220^\circ$ , la maggior parte tra  $220-236^\circ$ .

Quest'ultima venne frazionata di 5 in 5 gradi in tre altre delle quali, quella bollente a  $230-235^\circ$  era la più abbondante e si presentava come un liquido incolore e trasparente, solubile nell'alcool e nell'etere che per il raffreddamento con neve si solidificava in lamine fusibili alla temperatura ordinaria.

Una combustione mi fornì i risultati seguenti:

Gr. 0,4547 di sostanza fornirono gr. 1,4116 di  $CO_2$  e gr. 0,4622 di  $H_2O$ :

Ciò per 100:

C — 66,97; H — 11,29.

L'acido caprilico normale bolle a  $236-237^\circ$ , fonde a  $16^\circ$  e richiede per 100:

C — 66,66; H — 11,11.

Però questa porzione bruciata non era ancora perfettamente pura, come mostrano i risultati della combustione in cui la quantità di carbonio è eccezionalmente maggiore di quella voluta dalla teoria.

A togliere ogni dubbio sulla natura di quest'acido, invece di ricorrere alla distillazione frazionata, essendo difficile con questo mezzo operare la separazione su piccole quantità di liquido, ho preparato alcuni sali che per l'acido caprilico sono caratteristici e si prestano meglio alla purificazione.

Cominciai dal preparare il sale sodico, neutralizzando l'acido con carbonato sodico, svaporando a secco e ripigliando il residuo con alcool assoluto. Svaporando l'alcool si deposita il sale ben cristallizzato. Da questo venne preparato il sale di piombo, precipitando la soluzione con acetato di piombo.

Il precipitato bianco amorfo, fu raccolto, lavato, disseccato e cristallizzato dall'alcool. Ottenni dei cristallini bianchi splendenti che

fondevano ad 80-85°. Il sale di piombo dell'acido caprilico normale fonde ad 83,5°-84,5° (1).

In una determinazione di piombo nel sale secco

Gr. 0,2512 di sale lasciarono gr. 0,1572 di  $\text{PbSO}_4$ .

In una seconda determinazione nel sale ricristallizzato

Gr. 0,2244 di sale fornirono gr. 0,1379 di  $\text{PbSO}_4$ .

Cioè in 100 parti

	I	II
Piombo	42,68	44,94

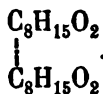
La teoria per la formola  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$  richiede:

Pb—44,87 %

D'altra parte ho preparato il sale di bario, precipitando una soluzione ammoniacale dell'acido con nitrato baritico e ricristallizzando il sale così ottenuto dall'acqua bollente. Si presenta in laminette micacee che non contengono acqua di cristallizzazione e del tutto analoghe al caprilato baritico. Finalmente precipitando la soluzione bollente del sale baritico con  $\text{ZnCl}_2$ , pel raffreddamento si sono depositati dei cristallini, che lavati bene e disseccati, fondevano perfettamente a 136°. Il caprilato di zinco fonde esattamente a questa temperatura (Zincke l.c.).

Per poco che si guardi ai risultati esposti in questa memoria salta subito agli occhi l'analogia tra questi due acidi, che si ottengono tra i prodotti di scomposizione della resina.

Infatti l'acido tapsico nella sua formola grezza si può considerare come un acido dicaprilico



Non è quindi improbabile che realmente la costituzione molecolare di questo nuovo acido della serie ossalica sia quella di un acido dicaprilico e ch'esso abbia preso origine dall'acido caprilico normale, per un processo di lenta ossidazione avvenuto nella pianta, o che viceversa il caprilico derivasse dall'altro per un processo inverso. Entrambi questi due acidi si troverebbero però nella resina allo stato di eteri.

Ho voluto provare se facendo bollire l'acido caprilico con solu-

(1) Zincke-Ann. 152, 9.

zione concentrata di KOH si ottiene acido tapsico, ma ho avuto risultati negativi.

Resterebbe solo a tentare la sintesi di quest'acido, scaldando l'acido monobromocaprilico con polvere di argento.

Laboratorio di Chimica. Palermo, ottobre 1883.

**Trasformazione degli acidi fluobenzoinici  
nell'organismo animale;**

**di F. COPPOLA.**

Avendo recentemente E. Paternò e V. Oliveri preparato i tre acidi fluobenzoinici isomeri (1), mi è sembrato di qualche interesse studiare il loro comportamento nell'organismo animale.

Certamente se in questa ricerca io mi fossi proposto come unico scopo di osservare se questi acidi si trasformano nell'organismo in acidi fluoippurici, non avrei fatto al più che portare una conferma, forse superflua, alla legge già posata in base a numerose esperienze, secondo la quale l'acido benzoico, gli acidi benzoici sostituiti e le sostanze, che introdotte nell'organismo sono capaci di generarli, si trasformano nei corrispondenti acidi ippurici. Però più che verificare se gli acidi fluobenzoinici si conformassero a questa legge, io ho voluto profittarne per arrivare alla preparazione di tre nuovi acidi organici fluorurati, che nello stato attuale rappresentano un discreto contributo portato allo studio dei corpi organici fluorurati.

Nello stesso tempo poi mi procuravo l'opportunità di osservare, se nell'elaborare tale sintesi l'organismo si comportasse egualmente coi diversi isomeri, cioè a dire, se esso fosse capace di trasformarli tutti e tre in ippurici, e colla stessa facilità: questione poco rischiarata dalle esperienze precedenti, ove si consideri, che soltanto per gli acidi ossibenzoinici è stata constatata per tutti e tre i termini della serie la trasformazione in acidi ossibenzurici (2). Difatti degli acidi clorobenzoinici è stata studiata soltanto la trasformazione del composto meta (3), fra gli acidi bromoippurici il composto para solo co-

(1) Gazz. ch. ital. t. XII, p. 85.

(2) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. Bd. XCVII, s. 248 — Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. I, s. 259.

(3) Gräbe u. Schultzen, Ann. Chem. Pharm. Bd. CXLII, s. 345,

nosciuto fu ottenuto dal parabromotoluene (1), e finalmente dei due acidi nitroippurici conosciuti nella scienza, l'uno, il meta, fu ottenuto per trasformazione del corrispondente acido benzoico (2), l'altro il para per trasformazione del paranitrotoluene (3).

Credo utile infine ricordare, che gli acidi fluobenzoici impiegati in queste esperienze mi furono apprestati dagli stessi E. Paternò e V. Oliveri da quelle porzioni di acidi, sulle quali furono eseguite le analisi, che servirono a stabilire la loro natura chimica.

### I. *Acido metafluoippurico* $C_9H_5FNO_3(1,3)$

Ad un cane di media taglia furono somministrati in due giorni successivi, a due dosi al giorno, 5 gr. di acido metafluobenzoico, che fu tollerato perfettamente. Le urine delle 48 ore furono svaporate a consistenza di sciroppo, trattate con alcool e filtrate. Distillato l'alcool il residuo fu decomposto con acido cloridrico e dibattuto con etere. Per distillazione dell'etere rimase una massa oleosa, a reazione fortemente acida, che pensai di purificare preparandone qualche sale.

a) Il *sale di calcio* fu ottenuto trattando a caldo il residuo della distillazione dell'etere con acqua di calce in presenza di carbone animale, e precipitando nella soluzione bollente l'eccesso della calce con una corrente di anidride carbonica. La soluzione concentrata a b.m. lasciò depositare il sale di calcio cristallizzato, che ridisciolto nell'acqua fu ottenuto in laminette rettangolari molto allungate, leggermente giallastre, solubilissime nell'acqua e nell'alcool.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,3428 del sale disseccato all'aria perdettero per lo riscaldamento a  $100^\circ$ , in una corrente di aria secca, gr. 0,0270 di acqua;

II. gr. 0,1566 del sale anidro diedero gr. 0,0486 di solfato calcico.

Da cui risulta per cento:

	I	II
Acqua	7,87	—
Calcio (nel sale anidro)	—	9,12

La formola  $(C_9H_5FNO_3)_2Ca + 2H_2O$  richiede %.

Acqua	7,69
Calcio (nel sale anidro)	9,25

(1) Preusse, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. V, s. 65.

(2) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. Bd. LXXVIII, s. 248.

(3) Jaffé, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. VII, s. 1673.

b) Il *sale di piombo* fu preparato trattando con acetato di Pb la soluzione del sale di calcio. Ottenni un precipitato, che non riuscì a cristallizzare perchè nell'acqua bollente si resinificò in massima parte, però le acque madri dopo alcune ore lasciarono depositare delle laminette piccolissime, riunite in aggregazioni sfero-raggiate, che sottoposte all'analisi diedero:

I. gr. 0,2224 del sale disseccato all'aria perdettero per lo scaldamento a  $110^{\circ}$  in una corrente d'aria secca gr. 0,0283 di acqua;

II. gr. 0,1523 del sale anidro diedero gr. 0,0755 di solfato di Pb; cioè per cento:

	I	II
Acqua	12,72	—
Piombo (nel sale anidro)	—	33,86

La formola  $(C_9H_7FINO_3)_2Pb + 5H_2O$  richiede %.

Acqua	13,06
Piombo (nel sale anidro)	34,54

Avendo dovuto fare la determinazione in crogiolino di porcellana, attribuisco la differenza ottenuta nel piombo al silicio che probabilmente si sarà volatilizzato allo stato di fluoruro.

c) Il *sale di argento* precipita in fiocchi bianchi aggiungendo nitrato di argento alla soluzione del sale di calcio; ma essendo alterabilissimo non fu cristallizzato.

Decomposto infine con acido cloridrico il sale di calcio, ripresi con etere l'acido libero, e per distillazione dell'etere ottenni un liquido leggermente colorato in giallo, che dopo pochi minuti si rapprese in una massa cristallina.

L'*acido metafluopipurico* purificato per cristallizzazione dall'etere si presenta in piccoli aghi prismatici disposti a raggi, di splendore madreperlaceo. Esso è solubile nell'etere, nell'alcool, nell'etere acetico; pochissimo solubile nel cloroformio, insolubile nel solfuro di carbonio e nella benzina. È molto solubile nell'acqua calda, da cui si deposita per raffreddamento. Si fonde a  $152-153^{\circ}$ .

Per ebollizione con acido cloridrico fumante si decompone in glicocolle e acido metafluobenzoico.

## II. *Acido parafluopipurico* $C_9H_5FINO_3(4,4)$

Fu ottenuto con un processo perfettamente analogo a quello già descritto per l'acido precedente, dall'urina di un cane a cui fu som-

ministrato per una sola volta gr. 1,20 di acido parafluobenzoico. L'estratto etero, per distillazione dell'etere, lasciò un olio, a reazione acida, da cui fu preparato col metodo sopra indicato il sale di calcio.

Il *sale di calcio* si presenta in lamelle rettangolari aggruppate a ventaglio, non del tutto incolori, solubilissime nell'acqua calda e nell'alcool.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,3003 del sale disseccato all'aria perdettero, disseccati a 110° in una corrente d'aria secca, gr. 0,0241 di acqua.

II. gr. 0,1436 del sale anidro diedero gr. 0,0450 di solfato calcico; cioè per cento:

	I	II
Acqua	8,02	—
Calce (nel sale anidro)	—	9,21

La formola  $(C_9H_7FNO_3)_2Ca$  richiede per cento:

Acqua	7,69
Calcio (nel sale anidro)	9,25

L'*acido parafluoiippurico* ripreso con etere dal sale di calcio decomposto con acido cloridrico, si presenta in lunghi aghi prismatici aggruppati a raggi, di splendore madreperlaceo, fusibili a 161-161,5°.

Esso è solubile nell'etere, nell'alcool, nell'etere acetico; insolubile nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e nella benzina. È solubile nell'acqua bollente.

Fatto bollire con acido cloridrico concentrato si decompone in glicocolle e acido parafluobenzoico.

### III. *Acido ortofluoiippurico* $C_9H_5FNO_3(1,2)$

Collo stesso processo fu estratto dalle urine di un cane a cui in due dosi si erano somministrati gr. 2,50 di acido ortofluobenzoico; scacciato l'etere dell'estratto etero, rimase un olio brunoastro, a reazione acida di apparenza simile ai due acidi precedenti.

Il *sale di calcio* fu preparato direttamente coll'acqua di calce col metodo già descritto; e si presenta anch'esso in laminette rettangolari; però nella preparazione una gran parte dell'acido si resinificò sicchè avendo ottenuto il sale in tenue quantità sono stato costretto a rinunciare all'analisi, interessandomi soprattutto di ottenere l'acido libero, che ripresi con etere dal sale di calcio decomposto con acido cloridrico.

L'*acido ortofluoippurico* si presenta in bellissimi aghi prismatici disposti a raggi, di splendore madreperlaceo. Esso è solubilissimo nell'etere, nell'alcool e nell'etere acetico; un poco solubile nel cloriformio, insolubile nel solfuro di carbonio e nella benzina. Si fonde a 121-121,5°. Per ebollizione con acido cloridrico fumante si decompone in glicocola ed acido ortofluobenzoico.

Come risulta dalle esperienze descritte, tutti e tre gli acidi fluobenzoici introdotti nell'organismo si combinano alla glicocola, e colla stessa facilità, almeno per la dose da me apprestata, poichè in nessun caso mi fu dato scoprire nelle urine delle tracce di acido non trasformato.

I tre acidi fluoippurici hanno un'apparenza molto simile, posseggono presso a poco gli stessi caratteri di solubilità, e si fondono l'orto a 121-121,5°, il meta a 152° e il para a 161-161,5°; sicchè l'introduzione del fluore procedendo dal composto para all'orto abbassa sempre più il punto di fusione dell'acido ippurico.

Presentemente non si possono stabilire dei confronti cogli altri acidi ippurici alogenati, perchè non se ne conosce che uno per serie, e di questo non è data la temperatura di fusione.

Laboratorio chimico della R. Università di Palermo ag. 1883.

#### **Monocloro e dicloroacetato di chinina:**

**nota del Dott. G. MAZZARA**

#### ***Monocloracetato di chinina***

Questo sale fu preparato, aggiungendo a grammi 10 di chinina sciolta in alcool, grammi 5 di acido monocloracetico. Il liquido, che si riscalda leggermente, si libera dall'alcool evaporandolo a bagnomaria. Si ottiene così un residuo cristallino rosso-bruno, il quale sciolto nell'acqua bollente, deposita col raffreddamento dei cristalli bianco-sporchi, che con una seconda cristallizzazione diventano perfettamente bianchi. Essi sono quasi insolubili nell'etere, poco solubili nell'alcool a freddo, solubilissimi nell'alcool a caldo.

La loro soluzione acquosa è fluorescente.



THE  
LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF  
MICHIGAN  
ANN ARBOR  
MICHIGAN  
U.S.A.



La teoria per la formola:



richiede su cento parti:

Acqua = 7,36

Grammi 0,4605 di sale disseccato, bruciati con ossido di calcio diedero gr. 0,8060 di cloruro di argento.

Ed in rapporto centesimale:

Cloro = 15,81

La teoria per il dicloracetato anidro richiede nello stesso rapporto:

Cloro = 15,67

Grammi 0,3880 di sostanza cristallizzata, bruciati con ossido di calcio diedero gr. 0,1988 di cloruro di argento.

Vale a dire in rapporto centesimale:

Cloro = 14,35

La teoria per la suddetta formola del dicloracetato cristallizzato richiede su cento:

Cloro = 14,80

Grammi 24,960 di soluzione acquosa satura a 22° lasciarono un residuo di gr. 0,6080 di sale.

Da questi risultati si deduce, che 1 parte di sale si scioglie in 41,4 di acqua a 22°.

**Sull'azione dell'aldeide benzolica e dell'acido solforico  
sopra un miscuglio di anilina e nitrobenzina;**

**nota del Dr. G. MAZZANA.**

Da Skraupe, Doebner e Miller ecc. è stato dimostrato che la glicerina e le aldeidi contenenti il gruppo alilico, agendo sull'anilina o sopra un miscuglio di essa con nitrobenzina, in presenza di materie disidratanti, danno origine a basi chinoleiche.

Ho creduto interessante di sostituire nel processo Skräupe alla

glicerina l'aldeide benzoica, ed in questa nota preliminare mi propongo di esporre, tanto per pigliarne data, i risultati, sebbene ancora incompleti, ai quali sono pervenuto.

In un pallone si mescolano gr. 24 di nitrobenzina, gr. 36 di anilina, gr. 50 di essenza di mandorle amare, ed al miscuglio si aggiungono, a poco a poco ed agitando, gr. 100 di acido solforico concentrato.

Mano mano che si versa l'acido, la massa si riscalda fortemente solidificandosi: continuando ad aggiungerne il solfato di anilina si fonde, e tutta la massa si trasforma in un liquido, di colore giallastro; se si scalda in seguito a bagno di sabbia, congiungendo il pallone ad un apparecchio a ricadere, osservasi con un termometro che sta immerso nel liquido, che la reazione incomincia verso 130 e si mantiene stazionaria da 150°-160°, sviluppando un gas che brucia con fiamma azzurro-violacea.

Dopo 2 ore di riscaldamento, si aggiunge al prodotto della reazione, acqua ed acido solforico e si distilla in una corrente di vapore acqueo, per liberarlo dalla nitrobenzina e dall'aldeide, che non presero parte alla reazione.

Colle sopradescritte quantità son passate nel distillato gr. 8 di aldeide e gr. 12 di nitrobenzina.

Il residuo della distillazione, coll'aggiunta di molt'acqua, separa una sostanza resinosa e fornisce una soluzione rossa, la quale, filtrata viene precipitata frazionatamente con una soluzione di carbonato sodico.

Il precipitato prodotto dall'acqua si presenta d'un color verde grigiastro ed è infusibile: quelli frazionati ottenuti col carbonato sodico sono colorati in viola sbiadito. Questo colore si rende più intenso, allorquando la sostanza è secca.

I precipitati ottenuti con carbonato sodico fondono a temperatura diversa:

I primi, provenienti dalla soluzione molto acida fondono in parte a 160° rimanendo della sostanza infusibile. Quelli provenienti dal liquido debolmente acido, fondono parte a 80° e parte da 130° a 160°.

Infine le ultime porzioni, ottenute dal liquido quasi neutro, fondono completamente sotto 80°.

Le soluzioni cloridriche e solforiche dei predetti precipitati hanno una tinta rosso-porpora.

Per purificare la parte fusibile sotto 80°, di cui ora solo mi sono occupato, l'ho trattata con acido solforico diluito (1 p. con 20 di acqua), e la soluzione liberata per filtrazione da un po' di sostanza

resinosa, l'ho riprecipitata frazionatamente con carbonato sodico, rigettando le prime porzioni.

Il precipitato lavato e disseccato fra carta, si rammollisce verso 70° e fonde a 82°. Dopo la fusione esso acquista un color rosso-nero splendente e con riflessi verdi. È pochissimo solubile nella benzina, colorandola in violetto, ed anche nell'etere con colorazione giallo rossastra. È assai solubile nell'alcool, dal quale collo svaporamento, non si separa cristallizzata.

Trattando la sostanza con acido cloridrico concentrato si ottengono dei piccoli cristalli d'un rosso granato solubilissimo nell'alcool con colorazione violacea, e nell'acqua. Le soluzioni cloridriche, di questa base, come pure le solforiche, svaporate non lasciano cristallizzare il sale.

L'acido picrico produce nelle soluzioni cloridriche un precipitato rossastro, contenente acqua di cristallizzazione, e solubile nell'alcoole.

Il tartrato e l'ossalato, sono dei precipitati rosso-bruni, solubili nell'alcool.

La soluzione cloridrica della base precipita pure col cloruro mercurico e col bicromato potassico.

Il cloruro di platino nelle soluzioni alcooliche concentrate del cloridrato, vi genera un precipitato giallo-rossastro, e nelle soluzioni acquose un precipitato bruno, contenente acqua di cristallizzazione.

La base disseccata a 100° non perde di peso.

All'analisi ha fornito dei risultati i quali non mi hanno ancora permesso di stabilire una formola probabile.

Io son dietro a studiare gli altri prodotti che si formano in questa reazione per potere interpretarla, come anche a preparare i derivati, per potere meglio stabilire la formola di questa base, che mi astengo dal pubblicare in questa nota preliminare.

Dal Laboratorio di Chimica della R. Scuola Sup. di Veterinaria, Torino, ottobre 1883.

---

#### **Sull'azione del cloruro di benzile sulla chinina;**

**nota di G. MAZZARA e G. FOSSETTO.**

---

Facendo agire il cloruro di benzile sulla chinina abbiamo ottenuto il composto di cloruro di benzile con chinina, unitamente ad una sostanza colorante; mentre i sigg. Claus e Traupel facendo agire il cloruro di benzile sulla cinchonina, oltre al composto doppio di clo-

rato di benzile con cinconina e la sostanza colorante, ottennero cloridrato di cinconina.

Per preparare il composto di cloruro di benzile con chinina abbiamo operato nel seguente modo:

A grammi 22 di chinina, sciolta in 60 grammi d'alcool, abbiamo aggiunto gr. 8 di cloruro di benzile, ed il tutto scaldato per un certo tempo in un palloncino unito ad un apparecchio a ricadere. Bentosto il liquido si è colorato in rosso intenso, e questa colorazione è avvenuta anche operando senza la presenza di aria. La soluzione, messa in una capsula e svaporata a bagno-maria, dopo il raffreddamento, non ha dato luogo ad alcuna cristallizzazione.

Il residuo, dall'apparenza vischiosa e di color rosso intenso, trattato con acqua, non si sciolse completamente, rimase indisciolta una sostanza resinosa, la quale fu separata per filtrazione.

La soluzione è dicroica, presentando il color gialloverde per trasparenza e rosso per riflesso.

Trattata con ossalato ammonico e con sale di Seignette, non dà luogo ad alcun precipitato, ciò che indica l'assenza del cloridrato di chinina.

Col cloruro mercurico, dà un precipitato biancastro che si fonde sott'acqua, ed in parte si scioglie. La parte fusa, colla protratta ebollizione, si decompone annerendosi: la soluzione acquosa nel raffreddarsi deposita un precipitato cristallino bianco-giallastro.

La soluzione acquosa del composto di cloruro di benzile con chinina trattata con cloruro di platino, dà un precipitato giallo, d'apparenza amorfa, solubile nell'alcool diluito, dal quale solvente cristallizza in microcristallini e corrisponde alla formola  $C_{20}H_{24}N_2O_2C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4$ , più 2 molecole di acqua di cristallizzazione, che perde, lasciandolo esposto nel vuoto in presenza di acido solforico.

Infatti grammi 0,9886 di sostanza perdettero dopo due giorni grammi 0,0274 di acqua.

Vale a dire in rapporto centesimale

$$\text{Acqua} = 2,88.$$

La teoria per la formola



richiede nello stesso rapporto:

$$\text{Acqua} = 2,90$$

Grammi 0,2982 di sale disseccato, riscaldati in crogiuolo di platino, lasciarono un residuo di grammi 0,0704.

Trasformando detto risultato in rapporto centesimale si ottiene:

Platino = 23,61.

La teoria per la suddetta formola richiede nello stesso rapporto:

Platino = 23,80.

Dalla soluzione concentrata del composto di cloruro di benzile con chinina trattata con soluzione di idrato sodico si ha un precipitato di color giallo verdastro; mentre dalla soluzione diluita, si ottiene un precipitato giallo cristallino di idrato di benzile con chinina.

Detto precipitato fonde a 75° annerendosi. Esso si scioglie nell'alcool e nell'etere a freddo. Riscaldato in presenza di acqua ed anche di alcool si fonde resinificandosi.

La soluzione acquosa del composto di cloruro di benzile con chinina, concentrata a bagno maria, non diede luogo ad alcuna cristallizzazione. Continuando l'evaporamento si ottenne un residuo semisolido, giallastro.

Quest'ultimo, in peso di grammi 8, sciolto nell'alcool fu messo a ricadere con grammi 2,2 di cloruro di benzile, quantità equimolecolare.

Anche in questo caso collo svaporamento dell'alcool non abbiamo ottenuto prodotto cristallizzato, ma una sostanza vischiosa di color rosso intenso, la quale è parzialmente solubile nell'acqua lasciando un residuo resinoso ed impartendo, alla soluzione acquosa una colorazione verde per trasparenza, rossa per riflesso.

Detta soluzione acquosa, trattata con ossalato ammonico, non dava luogo ad alcun precipitato, mentre col sale di Seignette, dava un precipitato giallo gelatinoso, solubile in lieve eccesso di reattivo.

Col cloruro di platino ci ha fornito un precipitato giallo, solubile nell'alcool assai diluito, dal quale però non si deposita cristallizzato, ma in polvere leggera e friabile.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Grammi 0,4425 di sostanza riscaldata entro crogiuolo di platino lasciarono un residuo di gr. 0,09160.

Vale a dire in rapporto centesimale

Platino = 20,71.

Grammi 0,4020 della stessa sostanza lasciarono in un'altra determinazione un residuo di gr. 0,0834.

Vale a dire per cento:

$$\text{Platino} = 20,75.$$

La teoria per la formola:



richiede per cento parti

$$\text{Platino} = 20,67.$$

La soluzione del composto del cloruro di benzile colla chinina, diluita con eccesso di acqua e trattata con idrato sodico, ci ha fornito un precipitato giallo intenso che, lavato ed asciugato fonde a  $85^\circ$  e si decompone a  $180^\circ$  con sviluppo di bollicine gassose.

Abbiamo infine fatto agire nel modo sopradescritto ed in pesi equimolecolari, il cloruro di benzile sopra l'idrato di benzilchinina, sciolto nell'alcool.

Il prodotto della reazione, liberato dall'alcool e trattato con acqua, ci ha fornito una soluzione dal color rosso, la quale col cloruro di platino diede un precipitato rosso-mattone, che fornì il 23,09 di platino.

La teoria per la formola :



richiede per 000:

$$\text{Platino} = 21,92.$$

La teoria pel cloroplatinato del composto di cloruro di benzile con chinina richiede il 23,80 di platino.

Pare quindi che in questa reazione si formi pure del cloridrato di chinina, proveniente dalla decomposizione del composto di cloruro di benzile con chinina.

Dal laboratorio di chimica della R. Scuola Sup. di Medicina Veterinaria Torino, ottobre 1883:

---

# Fluorobenzina e Fluorotoluene;

di E. PATERNO e V. OLIVERI

Nella nostra memoria sugli acidi fluobenzoici (1), abbiamo accennato a vari tentativi infruttuosi per ottenere la fluorobenzina ed il fluorotoluene, per mezzo dei diazoderivati dell'anilina e della toluidina.

Da quel tempo abbiamo continuato tali ricerche, per quanto gli scarsi mezzi di cui disponiamo e le difficoltà del lavoro ce lo hanno consentito, tentando tutte le diverse vie che potevano condurci allo scopo. La preparazione della fluorobenzina aveva ai nostri occhi una importanza speciale, dacchè mentre gli acidi fluobenzoici per tutti i loro caratteri venivano a confermare la analogia fra il fluore ed i corpi alogeni; la fluorobenzina, come era stata descritta da Schmitt e Gehren, conduceva ad altre conclusioni; poichè essendo la cloro, la bromo e la jodobenzina dei liquidi bollenti rispettivamente a 132°, 155° e 185°, quei chimici descrissero la fluorobenzina come un corpo solido fusibile a 40° e bollente a 180-183°.

È stato per questa ragione che dopo avere esaurito tutti i metodi possibili per ottenere da un lato la fluorobenzina o il fluorotoluene dai diazoderivati, e dopo aver fatto parecchi tentativi per ottenere la fluorobenzina, riducendo l'ac. fluobenzoico con acido jodidrico e fosforo amorfo, ci siamo risolti, onde avere una migliore guida nelle ulteriori ricerche, a preparare la fluorobenzina col metodo di Schmitt e Gehren (2) distillando cioè con calce il fluobenzoato calcico. Non nascondiamo che dalla lettura attenta del lavoro di Schmitt e Gehren era sorto in noi il dubbio che essi fossero caduti in un errore, e che la sostanza da loro descritta come fluorobenzina non fosse altra cosa che fenol: il punto di fusione (40°) e di ebollizione (180-183°), trovati da Schmitt e Gehren per la fluorobenzina, sono invero coincidenti con quelli del fenol; la densità di vapore, da essi trovata eguale a 3,47, se da un lato si accorda con quella calcolata per  $C_6H_5F$  (3,32) dall'altro si accorda egualmente bene con la calcolata per  $C_6H_5OH$  (3,25), ed i risultati dell'analisi elementare si approssi-

(1) Gazz. Chim. t. XII, p. 85.

(2) Jour. f. prak. ch. 1, p. 400.

mano dippiù alla composizione dell'acido fenico che a quelli della fluorobenzina, come si scorge dal seguente prospetto:

	Trovato da Schmitt e Gehren	Calcolato per $C_6H_5F$	Calcolato per $C_6H_5.OH$
Carbonio	77,8	75,00	76,60
Idrogeno	6,5	5,21	6,58

A tutto ciò aggiungendo che Schmitt e Gehren non determinarono il fluore nel loro composto, e che lo purificarono per distillazione frazionata del prodotto grezzo, senza averlo prima trattato con potassa, risulta evidente che i nostri dubbi per quanto arditi non erano privi di fondamento. E l'esperienza li ha pienamente confermati. Nella distillazione del fluobenzoato calcico con la calce si forma in quantità considerevole del fenol, ed il prodotto dopo aver subito un trattamento con potassa, bolle al di sopra di  $240^\circ$  ed è probabilmente costituito in massima parte da ossido di difenile.

Ottenuto questo primo importante risultato non abbiamo voluto pubblicarlo senza che prima avessimo avuto nelle mani la vera fluorobenzina. E ci siamo riusciti riscaldando in tubi chiusi con acido cloridrico concentrato il sale potassico dell'acido fluobenzensolforico, che si forma dall'acido solfoanilico passando pel diazocomposto e che era già stato ottenuto da Lenz (1).

La fluorobenzina così ottenuta, separata dal fenol, che contemporaneamente prende origine, è un liquido limpido, di odore assai simile alla benzina, che *bolle a  $85-86^\circ$  e non si solidifica per raffreddamento a  $-20^\circ$* . All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,2606 di sostanza diedero gr. 0,7217 di  $CO_2$  e gr. 0,134 di  $H_2O$ .

II. gr. 0,2396 diedero gr. 0,7196 di  $CO_2$  e gr. 0,1232 di  $H_2O$ .

	Trovato		Calcolato per $C_6H_5F$
	I	II	
Carbonio	75,51	74,95	75,00
Idrogeno	5,68	5,63	5,21

Per la densità di vapore abbiamo trovato

3,13

Ci siamo inoltre assicurati che la sostanza conteneva del fluore. L'assieme di questi risultati non lascia dubbio sulla natura della sostanza, e non ostante che il suo punto di ebollizione sia molto prossimo a quello della benzina, purtuttavia si può con sicurezza



affermare che essa sia della fluorobenzina. È solo quistione di prepararne in maggior quantità per poterne meglio stabilire le proprietà fisiche.

Con un processo simile siamo pure riusciti a preparare il *fluorotoluene*, partendo cioè dall'acido amidotoluensolforico, preparato dalla paratoluidina secondo Pechmann (1), trasformandolo in diazoderivato e scomponendo questo con acido fluoridrico concentrato. Il fluorotoluene è un liquido di odore marcatissimo di mandorle amare, che bolle a 114°. All'analisi ha dato:

Gr. 0,2363 di sostanza fornirono gr. 0,6585 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1505 di H<sub>2</sub>O, cioè:

	Trovato	Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Fl
Carbonio	76,00	76,36
Idrogeno	7,06	6,37

Noi ci proponiamo di continuare ed estendere queste ricerche, la cui importanza per la conoscenza della natura chimica del fluore non può a nessuno sfuggire, e speriamo a questo primo annunzio di far seguire fra non guari una dettagliata descrizione dei caratteri fisici della fluorobenzina e del fluorotoluene e uno studio più completo dei composti intermedj. Ora che abbiamo avuto per le mani la vera fluorobenzina ritorneremo a provare se sia possibile ottenerla con metodi più economici, non essendo improbabile che nei primi tentativi, quando andavamo in cerca di un corpo solido e bollente sopra 180°, essa ci sia sfuggita per la sua volatilità.

Laboratorio di chimica—Palermo, novembre 1883.

#### **Sul cimene dall'acido omocuminico:**

**di E. PATERNO**

È un fatto meritevole di attirare tutta l'attenzione dei chimici quello che mentre può dirsi provato, col rigore possibile nello attuale stato delle conoscenze sulla struttura di composti organici, che i composti cuminici contengono l'isopropile ed il cimene il propile normale (2), purtuttavia nelle varie trasformazioni di questi com-

(1) Liebig's Annalen 173, 195.

(2) Vedi la mia nota sulla costituzione dei composti cuminici e del cimene (Gazz. Chim. t. VIII, 1878, p. 289) ed il recente lavoro di R. Meyer (Liebig's Annalen, t. 220, p. 63).

posti è stato sempre osservato che i composti cuminici danno sempre del cimene, ed il cimene si trasforma in composti cuminici.

Ed invero da un lato le esperienze di Nencki e Ziegler, (1) e di Jacobsen (2) non lasciano dubbio che il cimene per ossidazione nell'organismo fornisca acido cuminico, e le recenti esperienze di Errera (3) hanno provato che per l'azione del cloro sul cimene bollente si forma cloruro di cumile identico a quello che si prepara dall'alcool cuminico.

Dall'altro lato Kraut (4) scaldando l'alcool cuminico con lo zinco, ottenne cimene identico a quello dalla confora e lo stesso cimene abbiamo ottenuto io e Spica (5) per la riduzione del cloruro di cumile con l'idrogeno nascente.

Si vede adunque che se è vero che il cimene contenga il propile normale ed i composti cuminici, l'isopropile: avviene con la più grande facilità la trasformazione del propile normale in isopropile e viceversa.

Questo fatto è tanto più degno d'interesse in quanto che è stato possibile per altre vie ottenere un acido isomero al cuminico e contenente evidentemente il propile normale (Paternò e Spica (6)), ed una parametilisopropilbenzina differente dal cimene ordinario (Jacobsen (7)). Per tutte queste considerazioni e nella speranza di gettare nuova luce sopra questo argomento, ho creduto non affatto privo d'interesse di preparare l'idrocarburo (isopropilmetilbenzina) che doveva formarsi per la distillazione dell'acido omocuminico

$\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_6 \end{smallmatrix}\text{COOH}$  con la calce, nella possibilità che in questo caso almeno fosse stato possibile di passare dalla serie cuminica all'isocimene.

Gr. 20 di acido omocuminico, preparato secondo le indicazioni di A. Rossi (8) furono trasformati in sale di calcio e questo distillato per piccole porzioni con calce spenta. Ebbi così gr. 10 di un distillato che rettificato mi fornì gr. 7 d'idrocarburo bollente a 173-175°; questo fu trasformato in solfacido, e del solfacido venne

(1) Berichte 5, p. 749.

(2) Berichte 12, p. 1512.

(3) Gazz. XIII, 421.

(4) Ann. 192, p. 224.

(5) Gazz. ch. ital. IX, 397.

(6) Id. VIII, 507.

(7) Berichte 12, p. 429.

(8) Ann. Spl. I, 139.

preparato il sale baritico, che per cristallizzazione frazionata fu diviso in due porzioni distinte, l'analisi delle quali diede i risultati seguenti:

1<sup>a</sup> Porz. Gr. 0,9653 di sale perdettero per lo scaldamento a 150° gr. 0,0821 di acqua;

Gr. 0,2116 di sale secco fornirono gr. 0,0866 di solfato baritico.

2<sup>a</sup> Porz. Gr. 1,4510 di sale perdettero per lo scaldamento a 140° gr. 0,1222 di acqua;

Gr. 0,3176 di sale idrato fornirono gr. 0,1209 di solfato baritico.

Da questi risultati si calcola per 100:

	I	II	III	IV
Acqua	8,51		8,42	
Bario nel sale anidro		24,05		
Bario nel sale idrato				22,37

Mentre per un sale  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$  si calcola:

Acqua	8,75
Bario nel sale anidro	24,33
Bario nel sale idrato	22,20

Questi risultati mi sembrano sufficienti per provare senza dubbio che il cimene ottenuto dall'acido omocuminico non è parametilisopropilbenzina, come avrebbe dovuto aspettarsi, ma è invece cimene ordinario.

Ed invero il sale baritico del solfacido dell'isocimene cristallizza secondo Jacobsen con 1 molecola sola di acqua, e differisce ancora nei caratteri esteriori da quello da me ottenuto.

In faccia a questa costanza della trasformazione dei composti cuminici in cimene ordinario e viceversa, la cosa più logica sarebbe di ammettere la identità del radicale  $C_9H_7$  contenuto nelle due classi di composti; ma la sintesi della propilmetilbenzina e della isopropilbenzina, e la isomeria dell'acido cuminico col propilbenzoico normale, sono fatti troppo bene assicurati per permettere di venire a questa conseguenza, se non altro ci resta solo a riconoscere quanto spesso siano fallaci le formole di costituzione dedotte da trasformazioni anche semplicissime di corpi di struttura nota, se pur non vuol sospettarsi della insufficienza delle attuali ipotesi.

Laboratorio di Chimica—Palermo, 1883.

**Lettera dei proff. Guareschi e Mosso al Prof. Paternò  
riguardo alle ricerche sulle ptomaine.**

---

*Caro Paternò,*

In risposta ad una nota che tu pubblicasti nell'ultimo fascicolo della Gazzetta chimica italiana, pag. 493, ti preghiamo di aspettare che siano stampate per intero le nostre ricerche sulle ptomaine. Leggi la prima pagina della introduzione dove abbiamo dichiarato che « la terza parte del nostro lavoro consisterà in una rivista storica e critica dei lavori che si sono pubblicati fino ad oggi sulle ptomaine » (1).

Speriamo ti persuaderai presto che non era punto necessario che tu affermassi il valore delle ricerche fatte nel tuo Laboratorio, perchè noi le apprezziamo tanto che non ci passò neppure per la mente il dubbio che tu potessi dubitarne.

Siamo dispiacenti che le nostre parole possano prestarsi ad una interpretazione troppo severa: ma credevamo fosse per se stesso evidente che tutti gli sperimentatori che hanno dichiarato di aver purificato cogli acidi i reagenti, fossero esclusi dalla critica di non averli purificati.

Torino. 24 ottobre 1883.

*Tuoi affezionalissimi*  
I. GUARESCHI, A. MOSSO.

---

**Risposta alla « Reclamation des M. M. Camille Vincent  
e Delachanal á propos d'un procédé  
de preparation du solfocarbonate » etc. etc. (2).**

---

I sig. Vincent e Delachanal a proposito del processo da me proposto per la preparazione economica del solfocarbonato da adoperarsi come insetticida (3), reclamano adducendo il brevetto da essi preso in Francia il 3 marzo 1884. Ora, non per questione di privativa, ma per ragione di priorità, io contrappongo loro la memoria:

(1) Archives italiennes de Biologie, T. II, pag. 367.

(2) Bulletin de la Société Chimique de Paris. T. XL N. 9, p. 425.

(3) Gaz. Ch. Ital. vol. XII, p. 476.

da me pubblicata nel 1871 (1) e nella quale è appunto studiata e ben chiarita la reazione degli idrati alcalino-terrosi sul solfuro di carbonio e la conseguente formazione di solfocarbonato e carbonato; memoria che venne riassunta nel *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, Tome XVII (1872) p. 253-255.

F. SESTINI.

**Sullo stato dell'acido solforico nel vino, o nelle soluzioni di cremortartaro quando vi venga versato nella quantità necessaria alla totale decomposizione di quest'ultimo o in una quantità minore;**

**per ANTONIO e DABIO GIBERTINI.**

(Estratto)

Partendo dalla ben nota legge di Berthollet gli autori ammettono che l'acido solforico versato nelle soluzioni di cremortartaro, o nel vino, il che è lo stesso, nella proporzione necessaria alla decomposizione di quel sale o in una quantità inferiore, debba sempre esistere in parte allo stato libero, e lo hanno provato sperimentalmente nel modo che segue.

Gr. 3,76 di cremortartaro purissimo sono stati sciolti in un litro di acqua stillata. Di queste soluzioni se ne prepararono tre. In una furono aggiunti gr. 0,98 di  $H_2SO_4$  (equivalente necessario alla totale decomposizione del cremortartaro che si trovava nel liquido): in un'altra gr. 0,50 dello stesso acido, e nella terza gr. 0,25. Lasciate a se le soluzioni per parecchi giorni vennero poscia evaporate lentamente fino circa ad  $\frac{1}{10}$  del loro volume. Dopo due giorni di riposo, separati i liquidi dal cremortartaro che erasi cristallizzato, vennero evaporati di nuovo alla rimanenza di 20 c.c. e di nuovo abbandonati a se per altri due giorni, durante i quali si separò una nuova quantità di cremortartaro.

I liquidi residui contenevano acido solforico libero, perchè versati in 10<sub>4</sub> volte il loro volume di alcool assoluto, l'alcool separato dal deposito, oltre a contenere l'acido solforico proveniente da  $KHSO_4$ , conteneva anche quella quantità che si trova libera nei liquidi in

(1) Annali Scientifici del R. Istituto Tecnico di Udine. An. 5° 1871 e Gaz. Chimica Ital., luglio 1871.

esperienza. Inoltre facendo evaporare a b. m. i liquidi residui in presenza di zucchero cristallizzato, questo annerì. (Il  $\text{KHSO}_4$  puro, contrariamente all'asserzione di Pollacci, non annerisce lo zucchero). Gli autori propongono un nuovo reattivo la *salicina*. Si procede come collo zucchero: Si riscalda al b. m. il liquido in presenza di questa sostanza, e quando l'acqua sarà tutta o quasi tutta evaporata il colore rosso caratteristico apparisce se l'acido solforico è presente allo stato libero, mentre la bianchezza nivea della salicina non è menomamente alterata se il liquido non contiene che  $\text{KHSO}_4$ .

Preparate altre tre soluzioni di cremortartaro con acido solforico nelle proporzioni indicate furono evaporate per liberarle possibilmente da tutto il sale che non potè essere intaccato dall'acido aggiunto: lasciati a se per più giorni i liquidi residui decantati dai cristalli di cremore che si erano formati, furono versati in 10 volte il loro volume di alcoole assoluto. Dopo 24 ore di riposo, separati i precipitati di solfato potassico e lavati con alcool anidro fino a neutralità, vi fu determinato l'acido solforico. Simile operazione fu pure eseguita per quella quantità di acido che si conteneva nei liquidi alcolici, e si ottennero i seguenti risultati.

Per la 1<sup>a</sup> soluzione cui vennero uniti gr. 0,98 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si ebbe:

Pel liquido alcoolico un tenore di $\text{SO}_3$	= gr. 0,488
Pel precipitato	, $\text{SO}_3$ = , 0,810

---

Pari a gr. 0,916 di $\text{H}_2\text{SO}_4$	gr. 0,748
---	-----------

Per la 2<sup>a</sup> soluzione, cui si unirono gr. 0,50 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si ottenne:

Pel liquido alcoolico una quantità di $\text{SO}_3$	= gr. 0,245
Pel deposito	, $\text{SO}_3$ = , 0,141

---

Pari a gr. 0,473 di $\text{H}_2\text{SO}_4$	gr. 0,386
---	-----------

Per la 3<sup>a</sup> soluzione, contenente gr. 0,25 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si ebbe:

Pel liquido alcoolico un tenore di $\text{SO}_3$	gr. 0,115
Pel deposito	, $\text{SO}_3$ gr. 0,076

---

Pari a gr. 0,228 di $\text{H}_2\text{SO}_4$	gr. 0,191
---	-----------

Sottraendo in tutte tre i casi la 2<sup>a</sup> cifra dalla 1<sup>a</sup> si hanno le quantità di acido solforico libero, e così per la 1<sup>a</sup> gr. 0,157, per la 2<sup>a</sup> gr. 0,127 e per la 3<sup>a</sup> gr. 0,048. Quantità queste, come ognuno vede, approssimative e minori delle reali e non in un rapporto

esatto poichè per le condizioni della esperienza si hanno perdite inevitabili. Una piccola quantità di cremortartaro che non si separa è causa che la cifra rappresentante l'acido libero venga alterata in meno.

Ciò che si riscontra nella soluzione di cremortartaro deve prodursi in modo identico anche in quel vino che venne alterato o comunque addizionato di acido solforico, poichè il vino può considerarsi come una soluzione acquosa di cremortartaro con eccesso di acido tartarico. E quest'acido lungi dall'impedire che l'acido solforico conservi il suo stato libero, è la causa che in tale stato vi si mantenga sempre.

Furono preparate tre soluzioni con 900 c. c. di acqua, gr. 3,76 di cremortartaro, gr. 3 di acido tartarico e 100 c. c. di alcool ordinario. Alla 1<sup>a</sup> furono aggiunti gr. 0,98 di  $H_2SO_4$ , alla 2<sup>a</sup> gr. 0,50 ed alla 3<sup>a</sup> gr. 0,25. Dopo varii giorni di contatto furono evaporate e riprese come le altre: se ne separò il cremortartaro ogni volta che venne abbandonato, e ridotte a piccolo residuo furono trattate con alcool assoluto. Determinato l' $SO_3$  nel liquido e nel deposito si ebbe:

Per la 1<sup>a</sup> soluzione  $SO_3$  nel liquido = gr. 0,490  
nel precipitato = » 0,212

---

pari a gr. 0,869 di  $H_2SO_4$  » 0,702

Per la 2<sup>a</sup> soluzione  $SO_3$  nel liquido » 0,296  
nel precipitato = » 0,065

---

pari a gr. 0,442 di  $H_2SO_4$  gr. 0,361

Per la 3<sup>a</sup> soluzione  $SO_3$  nel liquido » 0,158  
nel precipitato = » 0,030

---

pari a gr. 0,230 di  $H_2SO_4$  gr. 0,188

Differenza marcatissima fra questi risultati e quelli ottenuti colle antecedenti soluzioni. L'acido solforico trovasi in minore quantità nel deposito, mentre maggiore è quella riscontrata nel liquido: maggiore è quindi la quantità dell'acido libero nelle soluzioni che contengono col cremortartaro anche acido tartarico, che quando ne sono senza, perchè l'acido tartarico ha azione su  $KHSO_4$  e genera del cremortartaro e rende libero acido solforico, come lo hanno direttamente provato gli autori.

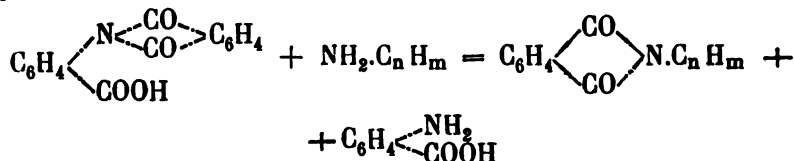
Lo scopo del presente lavoro si è di vedere una buona volta

definito questo punto oscuro, incerto ed erroneamente interpretato, che è quello dello stato dell'acido solforico nei vini, i quali vennero con siffatto agente adulterati. Spiegano gli autori come tale questione debba interessare tanto i chimici quanto gli igienisti, ma più ancora quelli che questi.

### Azione dell'anidride ftalica sulle monamine secondarie:

di ARNALDO PIUTTI.

Come ho esposto in una precedente memoria (1) l'acido ftalamido-benzoico si decompone colle amine primarie a seconda dell'equazione generale:

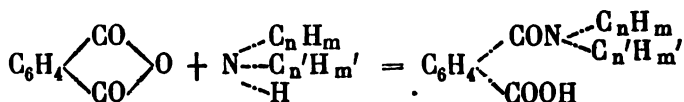


da cui si vede che esso acido si comporta per la sua parte ftalica come l'anidride ftalica, formando cioè, coll'ammina la ftalimide sostituita.

Lo studio dell'azione dell'acido ftalamidobenzoico sulle monamine secondarie si risolveva perciò nello studio dell'azione dell'anidride ftalica sopra di esse e faccio conoscere nella presente memoria i risultati avuti in questa direzione.

Per la reazione dell'anidride ftalica sulle monoamine secondarie si possono teoricamente prevedere i due seguenti modi di agire:

1°. Molecole uguali dell'anidride e dell'ammina si uniscono direttamente, senza eliminazione di acqua, e allora si forma un acido ftalamico disostituito:

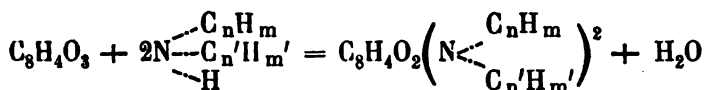


2. Una molecola di anidride agisce sopra due molecole di ammina,

(1) Gazz. chim. XIII, 329.



con eliminazione di acqua, e allora si forma un derivato tetrasostituito di una diamide ftalica:



Colle basi su cui ho sperimentato: etilanilina, difenilamina, piperidina e coniina, la reazione si compie in entrambe i modi previsti.

Mano mano che l'acido ftalamico sostituito si forma, esso si unisce alla base ancora non entrata in reazione, formandone il sale, e questo, per l'azione del calore perde una molecola di acqua e dà una diamide sostituita.

#### *Azione dell'anidride ftalica sull'etilanilina.*

È noto come i derivati alcoolici dell'anilina, preparati coll'anilina industriale, anche purificata, non si possono separare gli uni dagli altri colla distillazione frazionata anche spesse volte ripetuta e che sempre rinchiudono derivati della orto e paratoluidina e ancora anilina e toluidina non attaccate.

Una preparazione di etilanilina, già più volte frazionata, divisi perciò in due porzioni bollenti l'una dai 203° ai 209° e l'altra dai 209° ai 215° e per ottenere da queste frazioni, benchè ancora mescolate, i composti puri che desideravo di preparare, mi valse di un metodo che permette nello stesso tempo di purificare maggiormente i singoli costituenti della etilanilina adoperata.

Alle due frazioni aggiungeva perciò la ventesima parte di quella quantità di anidride ftalica che occorreva per trasformare nella amide sostituita tutta l'etilanilina considerata come pura. Faceva poscia bollire a ricadere, scaldando a bagno di amianto, e separava colla distillazione una prima porzione contenente l'acqua della reazione, sottomettendo il distillato ulteriore anidro, nuovamente all'azione di un altro ventesimo di anidride ftalica e così di seguito.

Ogni qualvolta rimaneva nel palloncino un residuo, spesso cristallino, da cui coll'acido cloridrico diluito toglieva quel po' di base libera che non era stata separata colla distillazione.

Col trattamento cloridrico il residuo diventava duro, lo lavava con acqua, lo seccava, lo discioglieva in alcool, da cui cristallizzando frazionatamente separava i diversi composti.

Così ho ottenuto i seguenti risultati:

Dalla porzione dell' etilanilina bollente dai 203° ai 209° per l'azione del 20<sup>mo</sup> di anidride ftalica si ricava:

Nel 1° trattamento *fenilftalimide*, nel 2° *fenilftalimide* con poca *ortotolilftalimide*, nel 3° *ortotolilftalimide* con poca *fenilftalimide* ed *etilanilftaleina*, nel 4° *ortotolilftalimide* ed *etilanilftaleina*, nel 5° nel 6° e nel 7° *etilanilftaleina*, *etiltoluidinftaleina*.

Dopo l'ultimo trattamento l'etilanilina viene divisa colla distillazione frazionata in due porzioni, l'una bollente dai 204° ai 205° e che è etilanilina quasi pura, l'altra bollente a temperatura superiore e che è in gran parte costituita da basi terziarie e che perciò venne aggiunta alla porzione seguente.

Da questa porzione dell'etilanilina bollente dai 209° ai 215° per l'azione del 20<sup>mo</sup> di anidride ftalica, si ricava: *o-tolilftalamide*, nel 2° e 3° trattamento *etiltoluidinftaleina*.

Dopo questi trattamenti rimane dietilanilina bollente dai 213° ai 215°, la quale dà soltanto un leggiero intorbidamento coll'enantol e contiene quindi solo tracce di basi secondarie. (1)

(1) Era appunto per studiare l'azione delle basi secondarie sull'enantol e su altre aldeidi, che io preparai 16 anni fa l'etilanilina, i di cui avanzi servivano nel lavoro del Dr. Piutti. L'anilina commerciale di quel tempo era una mescolanza assai più complessa di quello che si potrebbe supporre dai corpi trovati ora dal Signor Piutti nelle preparazioni di etilanilina. Per avere queste basi, io mi serviva allora soltanto di quella parte dall'anilina che bolliva tra 183° e 185°, ma conservo tuttora frazioni bollenti anche sino a 200° e che oggi non si trovano più nell'anilina commerciale. Per rendermi indipendente dai singoli costituenti della mescolanza e per ottenere un derivato puro dell'etilanilina, malgrado la presenza di piccole quantità di altre basi, mi serviva già allora di quello stesso metodo di reazione a frazioni, che oggi raccomandai al signor Piutti nel lavoro sovraesposto. Credo che questo metodo che mi fu suggerito da quello delle precipitazioni frazionate, potrà servire con vantaggio in altri casi consimili.

L'azione che le amine aromatiche spiegano sulle aldeidi senza la presenza di disidratanti, in seguito ai miei lavori degli ultimi venti anni, è divenuta una reazione contemplata dai lati più differenti e si considera tanto caratteristica per le aldeidi, che in moltissimi casi venne preparato il relativo derivato anilico, appunto ove si trattava di dimostrare la funzione aldeidica di un qualche nuovo composto. Uno dei primi composti che preparai nel 1864 era il derivato anilico dell'enantol; il derivato naftilico di quest'aldeide fu poi studiato nel 1873 da Papasogli. In tutte queste reazioni aldeidi ed amine agiscono con eliminazione di acqua. Reca perciò meraviglia che ora A. R. Leeds (Berichte XVI, 287. Gennaio 1883), come sembra, senza conoscere i lavori anteriori, dice di aver trovato che anilina, naftilanina e xilidina si uniscano direttamente coll'enantol e formano, senza eliminazione di acqua, dei liquidi estrema-

In ciò che segue esporrò i risultati raggiunti prima nell'azione dell'anidride ftalica sulla etilanilina purificata, indi descriverò le amidi sostituite ottenute nei trattamenti delle due porzioni delle etilaniline mescolate, riservandomi di descrivere la ortotolilftalimide, fin ora non preparata, alla fine di questa memoria.

### *Acido etilfenilftalamico.*

Si ricava direttamente questo acido sciogliendo una molecola di anidride ftalica in due molecole di etilanilina. Si forma una massa pastosa alquanto colorata, dieciorica, che si tratta con acido cloridrico e si estrae con etere. Dalla soluzione eterica, dopo evaporato il solvente, rimane l'acido quasi puro. Adoperando molecole uguali di anidride o di amina, si ottiene lo stesso risultato, ma una parte dell'anidride ftalica non entra in reazione.

L'acido etilfenilftalamico è un olio incolore, più denso dell'acqua, in essa alquanto solubile e solubilissimo negli ordinari solventi alcool, etere ecc. Coll'acido cloridrico concentrato si decompone in acido ftalico e cloridrato di etilanilina. Si unisce alle basi alcaline per formare sali assai solubili nell'acqua.

*Etilfenilftalamato di rame.* L'acido etilfenilftalamico venne disciolto nella quantità strettamente necessaria di ammoniaca. Alla soluzione acquosa, non molto concentrata del sale ammonico, agguansi acetato di rame fino a che non ottenevo più precipitato. Questo venne raccolto, lavato, compresso e nuovamente spappolato nell'acqua, indi raccolto e fatto seccare all'aria. Si presenta allora sotto forma di una polvere di color azzurro chiaro, alquanto solubile nell'acqua fredda, e che fonde nella bollente, rapprendendosi nel raffreddamento in una resina verde. In questa maniera si comportano anche altri sali insolubili o poco solubili nell'acqua di

mente mobili, ma che nondimeno non possono venir distillati senza decomposizione. Non avendo ancora raccolto nessuna esperienza riguardo alla xilidina, sottoposi ora anche questa base all'azione dell'enantol, ma anche in questo caso la reazione aveva luogo subito e con eliminazione di acqua, come in tutti gli altri casi, tanto quando si lavora nelle condizioni indicate dal signor Leeds, come pure quando non interviene nessun innalzamento di temperatura.

Sarebbe desiderabile che il signor Leeds precisasse maggiormente le condizioni in cui devono formarsi i suoi prodotti di unione diretta tra aldeidi ed amine aromatiche.

Ugo Schiff.

questo acido, e in generale di tutti gli acidi ftalamici sostituiti che ho studiato.

Gr. 0.6197 del sale di rame seccato a 90° diedero per la calcinazione gr. 0,0825 di CuO, ossia in cento parti:

Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{---CO.N.C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---COO } \frac{\text{Cu}}{2} \end{cases}$
CuO = 13,31	13,26

Questo sale perde etilanilina già verso 100°, a temperatura superiore fonde e si decompone dando etilanilina e fenilftalimide.

*Etilfenilftalamato di bario.* Venne preparato direttamente trattando con carbonato baritico spappolato nell'acqua il prodotto della reazione fra anidride ftalica ed etilanilina. È un sale assai solubile nell'acqua, che si scioglie anche nell'alcool, ma non cristallizza. La soluzione acquosa svaporata lentamente nel vuoto, lo abbandona come una massa vetrosa o bianco-opaca che perde facilmente etilanilina trasformandosi in ftalato baritico.

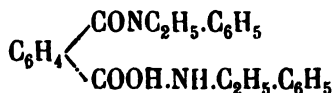
*Etilfenilftalamato di argento.* Si depone in grumi caseosi mescolando una soluzione di etilfenilftalamato ammonico con nitrato di argento. Annerisce rapidamente alla luce.

### *Etilfenilftalamato di Etilanilina*

L'acido etilfenilftalamico discioglie l'etilanilina formando il sale corrispondente. Questo sale non cristallizza. Mantenuto per molto tempo nel vuoto sull'acido solforico diventa una massa resinosa, che a poco a poco si colora. È assai solubile nell'alcool, meno nell'etere e nell'acqua. In quest'ultima più a freddo che a caldo.

Per le ulteriori trasformazioni preparai una maggior quantità di questo sale sciogliendo due molecole di etilanilina in poco alcool ed aggiungendovi una molecola di anidride ftalica. Dalla soluzione alcoolica evaporata e ripresa con poca acqua si estrae coll'etere un po' di etilanilina non entrata in reazione, mentre per evaporazione della parte acquosa si ricava il sale dell'etilanilina con tutti i suoi caratteri.

L'etilfenilftalamato di etilanilina:



scaldato sopra 200°, perde una molecola di acqua, trasformandosi in un composto amidato della formola.



il quale non rappresenta un derivato della diamide normale dell'acido ftalico, ma come si esporrà in appresso, deve essere considerato come un derivato della diamide assimetrica, cioè, come una ftaleina dell'etilanilina.

### *Etilanilftaleina.*

Il prodotto risultante dall'azione del calore sull'etilfenilftalamato di etilanilina viene cristallizzato più volte dall'etere. Si ottengono così bellissimi cristalli prismatici, splendenti, fusibili verso 140°. Essi sono identici al prodotto che si ottenne negli ultimi trattamenti con anidride ftalica delle etilaniline bollenti dai 203° ai 209°.

Ripetutamente cristallizzata dall'alcool l'etilanilftaleina fonde dai 140°,5 ai 141°,5. È insolubile nell'acqua, solubile specialmente a caldo nell'alcool, nell'etere e nella benzina. Dalla soluzione eterèa, per lenta evaporazione del solvente, si può avere in grossi cristalli, lunghi un pajo di centimetri, i quali presentano una geminazione caratteristica e quando sono isolati somigliano per l'abito alla celestina.

L'etilanilftaleina è insolubile nella potassa acquosa diluita o concentrata, si scioglie nella potassa alcoolica, ma non si decompone anche bollita lungamente con codesto solvente. Colla potassa fusa invece si decompone facilmente e completamente in etilanilina e acido ftalico. Scaldata verso 300° parzialmente si decompone, ma si riforma e si depone cristallina sulle pareti fredde del palloncino.

Il residuo cristallizzato dall'alcool dà nuovamente la sostanza primitiva.

Una preparazione cristallizzata dall'etere e seccata a 100°, venne sottoposta all'analisi.

Gr. 0,2305 di sostanza danno gr. 0,1348 di acqua e gr. 0,655 di anidride carbonica, ossia in 100 parti:

$$\text{C} = 77,40$$

$$\text{H} = 6,49$$

Per la formola:



si calcola:

$$\text{C} = 77,41$$

$$\text{H} = 6,45$$

*Etiltoluidinfaleina*

Nel secondo e nel terzo trattamento con anidride ftalica della porzione bollente dai 209° ai 215° delle etilaniline mescolate e dalle acque madri alcooliche della etilanilfaleina ottenuta trattando con anidride ftalica le porzioni bollenti dai 203° ai 209°, si ricava una sostanza la quale non si può avere cristallizzata anche dopo ripetuti tentativi con varii solventi.

Dalla soluzione alcoolica, eliminato l'alcool, rimane come una materia amorfa, trasparente, solida, alquanto colorata, fusibile a bassa temperatura, insolubile nell'acido cloridrico e nella potassa concentrata e che purificai trattandola ripetutamente con questi reattivi ed estraendola finalmente con etere.

Per avere la sostanza pura per l'analisi, essa venne scaldata verso 90° e quindi mantenuta nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante.

Nell'analisi si ottennero i seguenti valori:

gr. 0,2795 di sostanza danno gr. 0,1758 di acqua e gr. 0,7982 di anidride carbonica, ossia in 100 parti:

$$C = 77,88$$

$$H = 6,98$$

Per un composto:



si calcola:

$$C = 78,0$$

$$H = 7,0$$

Assai probabilmente questa sostanza è la faleina dell'etilortotoluidina, poichè trattandosi qui di una base secondaria etilata, non rimangono che 7 atomi di carbonio per l'altro radicale, il quale non può perciò essere che il toluile. L'amina unita al ftalile è perciò una toluidina. Eliminando la metatoluidina che non si trova nell'anilina ordinaria, rimangono in discussione la orto e la paratoluidina.

Ora siccome nei trattamenti con anidride ftalica della 1ª porzione delle etilaniline mescolate, trovai l'ortotoluilftalimide scevra da composto para, così è quasi certo che anche l'etiltoluidina, da cui deriva la faleina ottenuta, sia l'isomero orto e che perciò la faleina sia l'etilortotoluidinfaleina.

Infatti fondendo questa sostanza con potassa e distillando si

ottiene una base avente odore di geranio, che bolle da  $211^{\circ}$  a  $215^{\circ}$ , che non dà la reazione delle carbilamine di Hofmann, ma si dimostra per tutti i caratteri come una monamina secondaria.

Nella letteratura si trova per una etiltoluidina il punto di ebollizione  $217^{\circ}$ - $218^{\circ}$  (1), ma esso si riferisce certa mente ad una mescolanza di orto e paratoluidina.

Reca maraviglia che mentre la staleina dell'etilanilina è così ben cristallizzata, la staleina della etiltoluidina si rifiuta di cristallizzare. Questo fatto potrebbe forse trovare la sua spiegazione nell'essere la sostanza ottenuta, ancora mescolata ad una piccola quantità di altra sostanza, che non poteva separare mediante i solventi.

### *Acido difenilstalamico*

Molecole uguali di difenilamina e anidride ftalica si fondono insieme a bagno di amianto in un palloncino. Si scalda gradatamente fino a  $250^{\circ}$  e si mantiene per un'ora circa a questa temperatura.

Col raffreddamento tutto si rapprende in una massa verde-bruna costituita da difenilstalamato di difenilamina in cui si trovano diffusi aghi di anidride ftalica. Si scioglie questa massa in poco alcool caldo e vi si aggiunge ammoniacca acquosa. Così si libera la difenilamina che in parte si separa col raffreddamento ed in parte nell'ulteriore evaporazione. Rimangono nella soluzione acquosa difenilstalamato e ftalato ammonico. Questa soluzione perde ammoniacca nella concentrazione e depone in seguito croste gialle di acido difenilstalamico, mentre dalle acque madri assai concentrate, coll'aggiunta di acqua si separa una nuova quantità dell'acido stesso. Dalle ultime acque madri si ricavano le ultime porzioni dall'acido difenilstalamico precipitando con acido cloridrico e facendo bollire il precipitato prima con acqua e finalmente trattandolo con etere che lo libera da una certa quantità di etere ftalico che si forma in queste diverse operazioni.

L'acido difenilstalamico più volte cristallizzato dall'alcool si presenta allora in grossi mammelloni bianchi e duri o in piccoli prismi splendenti aggruppati tra loro. Fonde dai  $147^{\circ}$  ai  $148^{\circ}$ , è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere, solubilissimo nell'alcool.

Nell'analisi di una porzione cristallizzata due volte dall'alcool si ottennero i risultati seguenti:

(1) Morley e Abel, 1854.

Gr. 0,2500 di sostanza diedero gr. 0,108 di acqua e gr. 0,694 di anidride carbonica, ossia in 100 parti:

Calcolato per la formola:

	Trovato	$C_6H_4 \begin{cases} \swarrow CO.N(C_6H_5)_2 \\ \searrow COOH \end{cases}$
C	75,36	75,71
H	4,8	4,73

Questo acido si discioglie bene negli alcali e viene riprecipitato dalla loro soluzione da un acido forte. Nell'acido solforico è solubile a freddo, ma per l'aggiunta di acido nitrico non dà la reazione della difenilamina; coll'acqua precipita invece alquanto colorato in giallo.

*Difenilftalamato di argento.* Questo sale si ottiene per doppia decomposizione dal difenilftalamato ammonico e nitrato di argento. È una polvere cristallina alquanto solubile nell'acqua. Dalle soluzioni acquose e non riscaldate, mantenute all'oscuro, si depono dopo qualche tempo in mammelloni bianchi che anneriscono però rapidamente alla luce.

Gr. 0,311 di sale secco diedero per la calcinazione gr. 0,079 di argento, cioè il 25,40 per cento.

Per la formola:



si calcola il 25,49 per cento di argento.

Il *difenilftalamato di rame*. è una polvere di color azzurro chiaro, che si ottiene mescolando le soluzioni del sale ammonico dell'acido difenilftalamico con acetato di rame.

Per doppia decomposizione si ottengono pure il sale di piombo, che è un precipitato bianco insolubile nell'acqua, e il sale di bario che si depono dopo qualche tempo in mammelloni sferici dalle soluzioni del difenilftalamato ammonico trattato con cloruro di bario.

### *Difenilftalamato di difenilamina*

L'acido difenilftalamico fuso con una molecola di difenilamina dà il difenilftalamato di difenilamina che è una massa solida, colorata, solubile nell'etere, la quale non cristallizza da questo solvente e che scaldata per molto tempo sopra 300° perde a poco a poco dell'acqua,



colorandosi fortemente in bruno e trasformandosi nella ftaleina corrispondente.

### *Difenilaminftaleina*

Si prepara direttamente questa sostanza facendo bollire a ricadere per diverse ore una molecola di anidride ftalica con due molecole di difenilamina, cessando dal riscaldare quando cessa lo svolgimento di acqua.

Il prodotto della reazione è una massa solida, fortemente colorata, solubile specialmente a caldo nell'etere, nella benzina e nell'alcool. Dalla soluzione eterea concentrata si depona una crosta di cristalli poco colorati, trasparenti, che si purificano con qualche cristallizzazione dall'alcool, nel quale sono poco solubili a freddo, e che costituiscono la difenilaminftaleina. Questa sostanza cristallizza dall'alcool in lunghi aghi aggruppati a stella, bianchissimi, splendidi, che fondono dai  $238^{\circ}$  ai  $238^{\circ},5$ . Dall'etere o dalla benzina cristallizza in prismi alle volte voluminosi.

Nell'analisi gr. 0,250 di sostanza diedero gr. 0,120 di acqua e gr. 0,7505 di anidride carbonica, ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}O_2(C_6H_5)_2$
C	81,84	82,05
H	5,33	5,13

La difenilaminftaleina non si scioglie nella potassa acquosa. Colla potassa concentratissima bollente o fusa si decompone in difenilamina ed acido ftalico. Si scioglie nell'acido solforico concentrato: aggiungendo alla soluzione una goccia di acido nitrico si sviluppa un magnifico colore violetto che scompare per l'aggiunta di acqua. Si depona allora una materia bruna che si ridiscioglie nell'acido solforico coll'accennata colorazione.

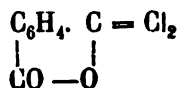
La soluzione solforica della difenilamina trattata nella stessa maniera presenta invece una colorazione azzurra intensa.

La difenilaminftaleina si trasforma coll'acido nitrico concentrato in un composto nitrico solubile nell'alcool e cristallizzabile da questo solvente in fogliette gialle che si tingono in rosso intenso coll'ammoniaca. Il composto potassico è pure fortemente colorato in rosso sangue, ma non cristallizza dalla soluzione alcoolica anche molto concentrata.

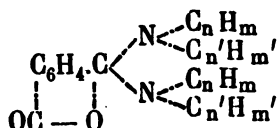
La difenilaminftaleina venne già ottenuta per l'azione del cloruro di ftalile sulla difenilamina da E. Lellmann (1), ma esso però non si pronunzia sulla costituzione del composto.

(1) Ber. XV, 830.

I caratteri delle sostanze ottenute per queste due diverse vie si corrispondono perfettamente. Ammettendo per il cloruro di ftalile la formola proposta da Ador (1) e dimostrata da V. Gerichten, nella quale i due atomi di cloro sono attaccati allo stesso atomo di carbonio:



dobbiamo pur ammettere per il composto della difenilamina, ottenuto dal cloruro di ftalile e dall'anidride ftalica, la stessa costituzione assimetrica e perciò anche la costituzione delle ftaleine dell'etilani-  
lina e dell'etiltoluidina, antecedentemente descritte, si può esprimere colla stessa formola generale:



La costituzione di questi composti spiega nello stesso tempo perchè non abbiano le proprietà caratteristiche delle vere amidi. (2)

Come dall'etilftalamato di etilanilina o dal difenilftalamato di difenilamina si passa col riscaldamento ed eliminazione di acqua alla ftaleina corrispondente, così mi interessava di vedere se nello stesso modo, cioè per l'azione del calore sul difenilftalamato di etilanilina, si poteva, pervenire alla ftaleina azotata mista.

Sciogliendo l'acido difenilftalamico in un leggero eccesso di etilanilina e facendo bollire per qualche tempo, il prodotto si colora fortemente e la difenilamina viene spostata. Si forma etilfenilftalamato

(1) Ber. XIII, 323.

(2) Accanto alla difenilaminftaleina si forma un composto che cristallizza in prismetti gialli fusibili dai 256° ai 258° e che si ritrova nelle ultime acque madri alcooliche che servivano alla purificazione di quella sostanza. Questo prodotto, per difetto di materiale, non venne studiato. Così nella soluzione eterea fortemente colorata, da cui cristallizzava la ftaleina, oltre a difenilftalamato difenilamina, si trova una sostanza che in soluzione acida possiede una fluorescenza simile alla resorcinaftaleina di Baeyer, mentre per l'aggiunta di un alcali si scolora ed assume una fluorescenza di un bellissimo azzurro, simile a quella che presentano le soluzioni di bisolfato di chinina.

Nell'occasione della preparazione di nuove quantità di difenilaminftaleina allo scopo di risolvere altre questioni riferentisi all'ossigeno mobile del gruppo ftalico, ritornerò sopra queste sostanze.

di difenilamina che si decompone coll'acido cloridrico in acido etilfenilftalamico e difenilamina.

Scaldando per molto tempo ed a temperatura più alta, l'etilfenilftalamato di difenilamina, si formano prodotti talmente colorati che non invogliarono ad uno studio ulteriore.

### *Acido piperilenftalamico*

Per la reazione dell'anidride ftalica sulla piperidina cominciai a sperimentare con molecole uguali delle due sostanze.

Aggiungendo a poco a poco l'anidride ftalica alla piperidina, la combinazione avviene con grande sviluppo di calore, ed è anzi opportuno di raffreddare per non perdere piperidina. Alla fine della reazione si ottiene una massa bianchissima di cristalli trasparenti, assai solubili nell'acqua e nell'alcool, poco solubili nell'etere.

La soluzione acquosa di questi cristalli svolge piperidina trattata a freddo con potassa al 20 per %, dà coll'acetato ramico un precipitato verde chiaro, indizio della presenza di un acido ftalamico sostituito (1), coll'acido cloridrico dà un olio incolore e pesante che è l'acido piperilenftalamico.

Da queste reazioni si scorge che l'acido piperilenftalamico, appena formatosi nella reazione, si unisce alla piperidina per dare il sale corrispondente e che deve quindi rimanere nella massa una parte dell'anidride ftalica non combinata.

Approfittando dell'insolubilità nell'etere del piperilenftalamato di piperidina, ho allora trattato con questo solvente il prodotto della reazione, ma esso è tanto avido di acqua che in breve diventa pastoso disidratando l'etere adoperando. Aggiunsi perciò una piccola quantità di acqua per scioglierlo completamente e agitai ripetutamente la soluzione così avuta con etere.

L'acido ftalico che si forma dall'anidride non entrata in reazione, sposta l'acido piperilenftalamico dal suo sale di piperidina e l'etere lo toglie completamente alla soluzione acquosa.

Per evaporazione della soluzione eterea si ottiene perciò un residuo oleoso costituito quasi interamente da acido piperilenftalamico, mentre nell'acqua rimane ftalato acido di piperidina che non cristal-

(1) Non bisogna confondere questo precipitato col precipitato verde-chiaro di idrato di rame, che la piperidina dà colle soluzioni ramiche. Mentre quest'ultimo diventa nero col riscaldamento, il piperilenftalamato di rame fonde dando una resina verde.

lizza anche lasciato per molto tempo nel vuoto sull'acido solforico.  
L'acido piperilentialamico:



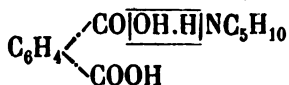
è un olio denso, incolore, alquanto solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool. Forma sali assai solubili cogli alcali e riprecipita dalle soluzioni con un acido forte. Per l'azione ulteriore dell'acido cloridrico si trasforma in cloridrato di piperidina e in acido ftalico.

*Piperilentialamato di rame.* Si ottiene per doppia decomposizione fra il sale ammonico e l'acetato ramico. È un precipitato azzurro-chiaro che si lava, si comprime alla tromba aspirante e si fa seccare a 95°.

Gr. 0,3796 diedero nella calcinazione gr. 0,0565 di ossido di rame, ossia in cento parti:

Trovato		Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO.N.C}_5\text{H}_{10} \\ \text{COO } \frac{\text{Cu}}{2} \end{cases}$	
CuO	14,88		15,07

Il ftalato acido di piperidina, che si ottenne nella reazione precedente accanto all'acido piperilentialamico, può perdere, col riscaldamento, una molecola di acqua e trasformarsi così nell'acido piperilentialamico stesso, secondo lo schema:



Infatti una porzione di quel sale venne scaldata in un palloncino a bagno di acido solforico. Lo sviluppo di acqua comincia al dissopra di 100° e continua fino a 200°, alla quale temperatura comincia a sublimare anidride ftalica. Arrestando a questo punto l'operazione la massa si solidifica col raffreddamento.

Neutralizzando una parte di essa con ammoniaca, si ottiene col l'acetato ramico un precipitato di piperilentialamato di rame e si può anche togliere coll'etere una piccola quantità di acido piperilentialamico; ma se si continua a riscaldare al dissopra di 200° aumenta sempre la quantità di anidride ftalica sublimata, e l'acido piperilentialamico si decompone interamente.

L'etere estrae allora dalla massa una sostanza oleosa, insolubile

nella potassa concentrata e calda, la quale presenta i caratteri di una fialeina azotata.

### *Piperilenaminfialeina*

Una certa quantità di questa fialeina venne preparata partendo dal fialato acido di piperidina che avevo ancora a mia disposizione.

Mantenni la temperatura del bagno per qualche ora a  $210^{\circ}$ , cessando dal riscaldare quando non sublimava più anidride fialica. Il prodotto che si ottenne era alquanto colorato e pastoso, esso venne trattato con una soluzione acquosa e concentrata di potassa. Raffreddando con ghiaccio la fialeina si separa dalla soluzione potassica come una massa di qualche consistenza, la quale, dopo sciolta nell'etere, fu di nuovo sottomessa allo stesso trattamento per essere sicuri della completa eliminazione dell'acido fialico.

Per evaporazione della soluzione eterea si ottiene la fialeina sotto forma di un olio quasi incolore, solubile nei solventi ordinari ed in un eccesso di potassa acquosa fredda. Col riscaldamento della soluzione potassica essa riprecipita in parte.

Ho ripetuto con accuratezza la decomposizione colla potassa fusa ed ottenni di nuovo piperidina che si sviluppava e fialato potassico che rimaneva nella massa fusa. L'acido fialico, separato da quest'ultima, venne trasformato in anidride fialica e in fenilfialimide. (1)

Una porzione della piperilenaminfialeina così ottenuta, venne scaldata a  $80^{\circ}$  nella stufa e mantenuta nel vuoto sull'acido solforico, fino a che non perdeva di peso.

All'analisi gr. 0,258 di materia danno gr. 0,186 di acqua e gr. 0,6805 di anidride carbonica.

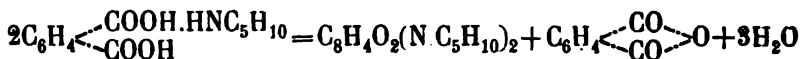
Gr. 0,466 di materia danno cc. 40,2 di azoto a  $22^{\circ},5$  e mm. 758, ossia 37 c. c. di azoto a  $0^{\circ}$  e mm. 760, ossia gr. 0,04647 di azoto.

Da cui si calcola in cento parti:

Trovato		Calcolato per	
		$C_8H_4O_2(N.C_5H_{10})_2$	
C	71,93		72,0
H	8,05		8,0
N	9,99		9,88

(1) In questa occasione provava il comportamento dell'acido fialico colla potassa fusa. Con un riscaldamento conveniente esso rimane per la massima parte inalterato e solo una piccola quantità si decompone dando alla massa fusa una colorazione porpora che sparisce trattando la massa con acqua.

La trasformazione del ftalato acido di piperidina in piperileno-ftaleina si può esprimere colla equazione:



Il prof. Roberto Schiff descrive in questa (Gazzetta Vol IX, p. 333) una ftalilpiperide ottenuta nell'azione di due molecole di piperidina sopra una di anidride ftalica, operando con soluzioni alcooliche. Presentando il composto in questo modo ottenuto una grande rassomiglianza con quello da me preparato per via secca, ho voluto ripetere la reazione nelle precise condizioni date dall'autore ed ho ottenuto sempre lo stesso risultato che già ebbi nella reazione di molecole uguali di piperidina e anidride ftalica senza l'intervento di alcool.

Il composto che si ottiene adoperando soluzioni alcooliche si forma dunque nello stesso modo, per unione diretta delle due molecole di piperidina con una di anidride ftalica, *senza eliminazione di acqua*, e non è perciò come si supponeva la ftalilpiperide, ma il sale di piperidina dell'acido piperileno-ftalamico. Anche la determinazione di bromo nel composto d'addizione descritto da Roberto Schiff (trovato 49,73 %), va molto meglio d'accordo con un composto d'addizione di  $\text{Br}_4$  al piperileno-ftalamato di piperidina (calc. 50,16 %) che non alla supposta ftalilpiperide (calc. 51,61).

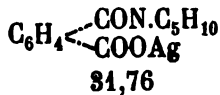
Per maggior sicurezza però oltre di avere stabilito l'identità delle sostanze ottenute per le due vie coll'esame dei caratteri fisici e colle solite reazioni colla potassa, coll'acido cloridrico e coll'acetato di rame, ho voluto preparare e analizzare il sale d'argento partendo dal piperileno-ftalamato di piperidina preparato colle soluzioni alcooliche.

Questo sale si forma aggiungendo nitrato d'argento alla soluzione acquosa del piperileno-ftalamato. È un precipitato bianco alquanto solubile nell'acqua, da cui si può ottenere anche cristallizzato in piccoli mammelloni o in croste assai bianche che si colorano rapidamente alla luce.

Gr. 0,4008 di sale, seccato a 90°, diedero per la calcinazione gr. 0,1265 di argento, ossia in cento parti:

Trovato

Calcolato per la formola:



Ag 31,62

31,76



con due atomi di bromo e che esso subisce una lenta decomposizione già colla cristallizzazione dall'alcool.

Dietro le determinazioni pubblicate da R Schiff, il composto, ora riconosciuto come piperilensfalamato di piperidina, si combina con 4 atomi di bromo, mentre che la sfaleina che ne deriva per disidratazione, non ne lega più che due atomi soli.

### *Acido conilensfalamico*

Il comportamento dell'anidride sfalica sulla coniina è identico a quello della piperidina.

Le due sostanze si uniscono con sviluppo di calore e col raffreddamento si ottiene una massa gialla, dura, fluorescente, avente appena l'odore della coniina.

Adoperando molecole uguali di anidride e di coniina si forma il conilensfalamato di coniina, rimanendo inalterata una parte dell'anidride sfalica. Questo sale forma una massa resinosa, incristalizzabile che si ottiene più direttamente sciogliendo nell'alcool due molecole di coniina, aggiungendovi una molecola di anidride sfalica e svaporando a b. m.

Disciogliendo il sale così ottenuto nell'alcool acquoso caldo e neutralizzando la soluzione coll'acido cloridrico, si ottiene col raffreddamento una massa di aghi incolori, riuniti in mammelloni che si ricristallizzano dallo stesso solvente.

Questi cristalli costituiscono l'acido conilensfalamico.

All'analisi gr. 0,2396 di sostanza diedero gr. 0,1645 di acqua e gr. 0,6135 di anidride carbonica.

Ossia in cento parti:

Trovato		Calcolato per la formola:
		$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CON.C_8H_{16} \\ \searrow COOH \end{matrix}$
C	69,83	69,82
H	7,62	7,63

L'acido conilensfalamico fonde a 155°. Appena ottenuto è in cristalli incolori aventi anche un certo splendore, col tempo però imbrunisce e diventa opaco. Nella ricristallizzazione dall'alcool acquoso bollente, in parte si trasforma in sfalato acido di coniina che non cristallizza. È poco solubile nell'etere e nell'acqua, un po' più nella benzina, facilmente nell'ammoniaca acquosa da cui cristallizza di nuovo per l'aggiunta di acido cloridrico.



Il sale ammonico di questo acido non precipita col cloruro di bario, ma dà coll'acetato di piombo e col nitrato d'argento precipitati bianchi poco o punto solubili nell'acqua.

*Conilenftalamato di rame.* Venne preparato mediante l'acetato ramico e si presenta in forma di una polvere verde-chiara, poco solubile nell'acqua.

Gr. 0,1845 disseccati a 100° diedero per la calcinazione gr. 0,025 di ossido di rame, ossia in 100 parti:

Calcolato per la formola:

Trovato	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO.NC}_8\text{H}_{16} \\ \text{COO} \frac{\text{Cu}}{2} \end{cases} \end{array}$
CuO 13,55	13,23

### *Conilenaminftaleina*

Il conilenftalamato di coniina:



scaldato in tubo chiuso fino a 210° non si trasforma nella ftaleina corrispondente. Se si opera però a temperatura superiore, a bagno di amianto per esempio e in palloncino aperto, avviene la eliminazione di acqua e contemporaneamente distilla anche un po' di coniina.

Il prodotto che si ottiene è colorato. Esso si tratta dapprima con potassa concentrata e si estrae quindi con etere; il residuo della soluzione eterea si lava con acido cloridrico e si estrae di nuovo coll'etere.

Questa soluzione eterea si priva finalmente dell'acido cloridrico che ritiene sbattendola con qualche goccia di potassa diluita.

Eliminato l'etere rimane la conilenftaleina sotto forma di un olio denso, quasi incolore, con debole odore di coniina. Perfettamente secco costituisce una massa solida, amorfa, dotata di debole fluorescenza.

Una porzione di questa ftaleina si scalda a 80° e si mantiene nel vuoto fino a peso costante.

All'analisi gr. 0,804 di questa sostanza diedero gr. 0,254 di acqua e gr. 0,8857 di anidride carbonica.

Ossia in 100 parti:

	Trovato
C	74,97
H	9,31

Calcolato per la formola:

$C_8H_4O_2(N.C_6H_{16})_2$
75,0
9,87

La conilenaminftaleina è assai solubile negli ordinarii solventi. Si scioglie nelle soluzioni acquose fredde di potassa e di ammoniaca, da cui precipita col riscaldamento e si solidifica col raffreddarsi della soluzione. Resiste all'azione della potassa calda e concentrata e soltanto fusa con essa si decompone in coniina e acido ftalico.

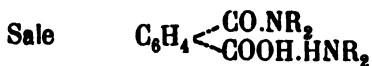
Non ho potuto avere questa ftaleina sotto forma cristallina, anche provando con diversi solventi ed in condizioni diverse.

**Bromoconilenaminftaleina.** Il bromo in soluzione eterea diluita agisce sulla conilenaminftaleina disciolta nell'etere, formando un prodotto di addizione colorato in rosso, che non cristallizza, ma che perde a poco a poco del bromo. Questo composto corrisponde assai probabilmente a quello che dà la piperilenaminftaleina nelle stesse condizioni.

Mi sembra ora necessario di ritornare sopra quei composti che ho descritto nella presente memoria come ftaleina azotate.

Fino ad ora ftaleine azotate non vennero ottenute, ad eccezione di quel composto colla difenilamina di Lellmann, la cui natura però non venne riconosciuta e di un composto isomero della ftalimide descritto da Kuhara (Bull. 38 p. 519), che del resto lo stesso autore non poté più riavere.

Queste ftaleine azotate derivano direttamente dai sali che i relativi acidi ftalamici formano colle basi corrispondenti. Per questi acidi e per questi sali le formole generali seguenti non possono venir messe in dubbio:



Se l'eliminazione di acqua da questi sali si facesse nel modo normale, come normalmente si fa per i sali delle amine, allora

dovrebbe nascere una diamide simmetrica dell'acido ftalico della formula generale:



Diamidi di questo genere fino ad ora sono affatto sconosciute ed è sconosciuta persino la diamide normale dell'acido ftalico.

D'altronde le proprietà caratteristiche di queste diamidi normali differiscono notevolmente dai composti in questa memoria descritti come ftaleine azotate.

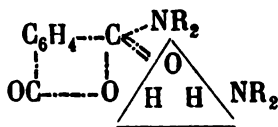
Mentre che le amidi degli acidi sono quasi tutte ben cristallizzate, abbiamo tra questi derivati dei composti che si rifiutano di cristallizzare.

Le diamidi cedono facilmente alla potassa sciolta più o meno riscaldata e ordinariamente non si richiede una soluzione molto concentrata.

Le ftaleine azotate invece resistono alla potassa anche concentratissima e calda e per decomporle si vuole la fusione ignea con questa base.

Già questi caratteri accennano che non si ha da fare con amidi normali e si aggiunga che per uno di questi composti, la difenilaminftaleina, la costituzione si può derivare da quella del dicloruro di ftalile, per il quale la formula assimetrica è ora generalmente accettata.

Per spiegare la formazione di questi composti si deve dunque ammettere che l'atomo di idrogeno dell'acido con quello tipico dell'amina secondaria, eliminino, sotto forma di acqua, un atomo di ossigeno preso non dal carbossile dell'acido ftalamico, ma dal carbonile che porta già uno dei residui della monamina. Viene perciò la necessità che il residuo monovalente della monamina funzionante da base, saturi una delle due valenze del carbonio divenute libere, mentre che l'altra valenza si lega all'ossigeno ricostituendo un legame dei due atomi di carbonio analogo a quello che si trova nell'anidride ftalica.



Dopo queste osservazioni intorno alla formola di queste *ftaleine* azotate, dò in ciò che segue un quadro di esse assieme agli acidi da cui derivano:

Acido etilfenilftalamico	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO.N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$	liquido
Etilanilftaleina	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N.C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\   \quad   \\ \text{OC} \text{---} \text{O} \end{array}$	fonde 141°
Etiltoluidinftaleina	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_2\text{H}_5.(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{N.C}_2\text{H}_5.(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3) \end{array} \\   \quad   \\ \text{OC} \text{---} \text{O} \end{array}$	non cristalliz.
Acido difenilftalamico	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$	fonde 149°
Difenilaminftaleina	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array} \\   \quad   \\ \text{OC} \text{---} \text{O} \end{array}$	fonde 238°,5
Acido piperilfenilftalamico	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO.N.C}_5\text{H}_{10} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$	liquido
Piperilenaminftaleina	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_5\text{H}_{10} \\ \diagdown \text{N.C}_5\text{H}_{10} \end{array} \\   \quad   \\ \text{OC} \text{---} \text{O} \end{array}$	non cristallizza
Acido conilfenilftalamico	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CON.C}_8\text{H}_{16} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$	fonde 155°
Conilenaminftaleina	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_8\text{H}_{16} \\ \diagdown \text{N.C}_8\text{H}_{16} \end{array} \\   \quad   \\ \text{OC} \text{---} \text{O} \end{array}$	non cristallizza.

#### *Ortotolilftalimide*

Ritornando ora al trattamento con anidride ftalica della prima porzione delle etilaniline mescolate, bollenti dai 203° ai 209°, accanto alla fenilftalimide, io otteneva una sostanza cristallizzata in mammelloni assai bianchi, fusibile verso 179° e più solubile nell'alcool della fenilftalimide stessa.

Questa sostanza si comportava colla potassa come una ftalimide sostituita, dando una base volatile liquida e acido ftalico.

All'analisi gr. 0,265 di sostanza dettero gr. 0,1138 di acqua e gr. 0,7362 di anidride carbonica, ossia in cento parti:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 75,77 \\ \text{H} &= 4,76 \end{aligned}$$

Questi valori concordano con quelli di una tolilftalimide



per cui si calcola:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 75,95 \\ \text{H} &= 4,64 \end{aligned}$$

Io aveva già ottenuto nella decomposizione dell'acido ftalamido-benzoico colla paratoluidina la p-tolilftalimide che cristallizza in lunghi aghi fusibili verso 201°; la tolilftalimide analizzata deve perciò essere la *orto*, essendo esclusa la meta per la ragione che nell'anilina ordinaria non si trova la metatoluidina.

Vollì nondimeno, come riprova, preparare questa tolilftalimide partendo direttamente dalla ortotoluidina. La sostanza che in questo modo si ottiene è difatti per tutti i riguardi identica alla ortotolilftalimide ottenuta nella reazione di cui più sopra ho parlato.

Firenze, Istituto di Studi Superiori. Agosto 1883.

#### Sintesi della pirocolla:

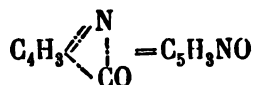
nota di G. L. CIAMICIAN e P. SILBER.

Le ricerche fatte finora (1) su questa singolare sostanza, che si ottiene per distillazione secca della gelatina, condussero al risultato che la pirocolla debba, con grande probabilità, essere riguardata come l'anidride dell'*acido  $\alpha$ -carbopirrolico*.

Il problema è rimasto però ancor sempre indeciso, non essendo stato possibile finora di produrre la pirocolla per via sintetica, par-

(1) Weidel e Ciamician Gazz. Chim. ital. XI, 28; Ciamician e Danesi Gazz. Chim. ital. XII, 28; Ciamician e Silber Gazz. ital. XIII, 320. c. 403.

tendo dall'acido carbopirrolico; ed i risultati negativi ottenuti in questi tentativi avevano forse ancora una maggiore importanza pel motivo che la pirocolla non ha la semplice formola



ma bensì la formola doppia  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ , come lo dimostra la sua densità di vapore e l'esistenza di una *monobromopirocolla* della composizione: «  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_2$  ». Con una molecola così complessa poteansi interpretare in varii modi i risultati delle esperienze fatte fin'ora, e l'analogia da noi testè scoperta fra l'acido piromucico e la pirocolla rendevano sempre più necessario di stabilire definitivamente per via sintetica le relazioni che esistono fra questa ultima e l'acido  $\alpha$ -carbopirrolico.

Gli autori che descrissero per la prima volta la pirocolla, ebbero cura di porre in rilievo il fatto, che trattando l'acido carbopirrolico con dei disidratanti, come sarebbe l'anidride fosforica, l'acido solforico o cloridrico, non si riesce ad ottenere il risultato desiderato.

Noi abbiamo perciò presa un'altra via ed abbiamo tentato di raggiungere lo scopo per mezzo del *composto acetilico dell'acido carbopirrolico*, nella speranza che questo corpo perdendo una molecola d'acido acetico, potesse dare origine alla formazione della pirocolla:



L'esperienza venne difatti a confermare pienamente le nostre previsioni. Distillando una soluzione di acido carbopirrolico nell'anidride acetica, e riscaldando il residuo oleoso più fortemente, si vedono sublimare delle squamette che hanno tutte le proprietà caratteristiche della pirocolla.

#### *Preparazione dell'acido carbopirrolico.*

Prima di descrivere il metodo da noi seguito per produrre sinteticamente la pirocolla in quantità più grandi, diremo alcune parole sulla preparazione dell'acido carbopirrolico dal mucato ammonico.

Per procurarsi quantità un po' grandi di acido, il miglior mezzo

è tuttavia quello trovato dallo Schwanert (1), perchè l'ossidazione del composto potassico dell'omopirrolo (metilpirrolo) con potassa fusa, descritta da uno di noi (2), non dà risultati molto soddisfacenti.

Ciò che noi crediamo utile d'aggiungere a quanto ha scritto Schwanert si limita a ciò che segue: Noi abbiamo distillato il mucato ammonico in porzioni di 20 gr., in piccole storte di vetro riscaldate in un bagno di lega metallica a circa 300°, ed abbiamo ottenuto partendo da un chilogrammo d'acido mucico, 50 gr. di carbopirrolamide purissima. Per ottenere l'acido carbopirrollico dall'amide, Schwanert saponifica questa con acqua di barite e prepara l'acido dal sale baritico trattandolo con acido solforico o cloridrico. Noi abbiamo modificato questo processo in modo da ottenere rendimenti teoratici; la via seguita dallo Schwanert ha lo svantaggio, che acidificando con acido solforico, il solfato baritico precipita assieme all'acido carbopirrollico, e che impiegando l'acido cloridrico, l'eccesso di questo scompone parzialmente tutta la parte dell'acido carbopirrollico che resta sciolta nell'acqua. Noi abbiamo trasformato il sale baritico nel sale potassico o sodico, precipitando la soluzione con carbonato di potassa o di soda, ed il filtrato convenientemente concentrato, venne reso acido con acido solforico diluito, evitando di aggiungerne un forte eccesso, ed estratto subito parecchie volte con etere. Se si parte dall'amide pura e si ha cura di evitare ogni riscaldamento, acidificando la soluzione, e di agitare subito con etere, si ottiene l'acido perfettamente puro in quantità teoratica. Altrimenti l'estratto eterico dà un acido più o meno colorato in rosso, che si deve purificare facendolo cristallizzare dall'acqua, con perdite non lievi, perchè la soluzione acquosa si scompone notevolmente per l'ebollizione, in anidride carbonica e pirrolo.

Noi abbiamo intrapreso lo studio di alcuni derivati dell'acido carbopirrollico, e speriamo di poter pubblicare fra breve i risultati delle nostre esperienze.

### *Preparazione della pirocolla*

Si fanno bollire 10 gr. d'acido carbopirrollico con un eccesso di anidride acetica in un palloncino con apparecchio a ricadere per circa  $\frac{1}{4}$  d'ora. L'acido si scioglie ed il contenuto del pallone prende un colore nero, mentre si sviluppa anidride carbonica, proveniente

(1) *Annali di Liebig* 116, 278.

(2) *Gazz. Chim. ital.* XI, 226.

da una parziale scomposizione dell'acido o del composto acetilico. Nel liquido si trova perciò il vero acetilpirrolo. (1) Si distilla l'eccesso d'anidride acetica a b. m. a pressione fortemente ridotta, ottenendo così un olio quasi nero e denso, che non mostra tendenza a cristallizzare; riscaldando ora il pallone, sempre a pressione ridotta in un bagno ad olio a 160°-190°, passa assieme alle ultime tracce di anidride acetica, l'acetil pirrolo, e si arriva ad un punto nel quale tutto il contenuto del pallone entra violentemente in ebollizione e sprigionando copiosamente vapori di acido acetico si solidifica completamente. A questo punto si interrompe l'operazione e si fa cristallizzare la massa nera e solida dall'acido acetico glaciale bollente. Si ottengono in questo modo da 10 gr. di acido carbopirrolico 3 gr. di pirocolla greggia, che purificata nel modo ordinario, per ripetute cristallizzazioni dall'acido acetico glaciale e per sublimazioni in una corrente d'anidride carbonica, si riducono a 1,5 gr. di sostanza pura.

Le proprietà della pirocolla così ottenuta sono del tutto identiche a quelle della pirocolla proveniente dalla gelatina. Essa forma delle squamette leggermente gialle che fondono a 267° (2) e che diedero all'analisi i seguenti numeri:

I. gr. 0,3618 di sostanza dettero gr. 0,8502 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1184 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr. 0,2661 di materia diedero gr. 0,6295 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0878 di  $\text{OH}_2$ .

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola
	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
C	64,09	64,52	64,52
H	3,48	3,66	3,22

Non ci è stato possibile di isolare il composto acetilico dell'acido carbopirrolico, che a nostro avviso è quello che si forma da principio per l'ebollizione dell'acido carbopirrolico con anidride acetica; sembra che questo corpo venga scomposto dall'acqua bollente, almeno noi crediamo di potere interpretare così la seguente esperienza. Se si distilla il prodotto dell'azione dell'anidride acetica sull'acido  $\alpha$ -carbopirrolico, a b. m. fino a scacciare tutto l'eccesso d'anidride si ottiene, come si è detto più sopra, un liquido oleoso, che contiene il vero acetilpirrolo (3) e probabilmente il composto aceti-

(1) Vedi: Ciamician e Dennstedt: Gazz. Chim. IX, 455

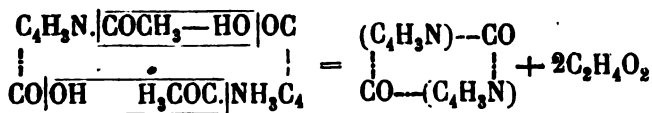
(2) Weidel ed uno di noi trovarono 268°-269° (vedi l. c. pag. 29.)

(3) Non ci è stato possibile di scoprire neppure tracce di pseudo-acetilpirrolo.



lico dell'acido carbopirrollico. Trattando quest'olio con acqua e distillando con vapore, passa l'acetilpirrolo che fu riconosciuto al suo punto di ebollizione ed a tutte le altre sue proprietà, ed il liquido che resta indietro contiene oltre ad un poco di materia resinosa e di acido acetico, l'acido carbopirrollico ripristinato.

La presente sintesi della pirocolla dall'acido  $\alpha$ -carbopirrollico può a parer nostro avvenire in modo che due molecole di acetil composto, agendo l'una sull'altra vicendevolmente, formino due molecole di acido acetico, e dieno così luogo all'unione dei due residui:  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$  ,



Abbiamo ancora da aggiungere che non si può usare il cloruro d'acetile invece dell'anidride acetica nella reazione descritta, perchè probabilmente l'acido cloridrico che si rende libero nella formazione dell'acetilcomposto dell'acido carbopirrollico, lo resinifica completamente.

Roma, Istituto Chimico 25 novembre 1883.

---

**Dell' azione del solfito alluminico  
sopra l'idrossido manganico;**

**G. SCURATI-MANZONI.**

---

Come agiscono in generale i corpi riduttori sull'idrossido manganico è cosa abbastanza conosciuta e quindi sarebbe ovvio il richiamarlo se per un caso della pratica applicazione nella tintura, un fatto finora inavvertito, non ne fermasse l'attenzione.

Il cloruro stannoso, si sa come agendo sull'idrossido manganico converte questo idrossido in cloruro manganoso solubile mentre dà origine ad acido stannico insolubile. Si approfitta già da tempo di questa reazione quando si vogliono predisporre i filamenti del cotone o della lana per ricevere certe tinte, perchè l'acido stannico attratto dalle fibre vi funziona da mordente. Ebbene, il solfito alluminico, in presenza dell'idrossido manganico si comporta in modo

analogo al cloruro stannoso, cioè esso dà origine a solfato manganoso solubile e ad idrossido alluminico insolubile. La reazione compendosi sopra un filamento già tinto in idrossido manganico, la scomparsa della colorazione bruna dell' idrossido manganico è accompagnata dalla deposizione sulla fibra di idrossido alluminico: il filamento rimane perciò *alluminato*, cioè si viene a trovare in quelle condizioni per essere atto a ricevere una tinta.

Nella pratica dell' imbiancamento delle fibre tessili per mezzo del permanganato potassico le fibre tessili scrudite o digrassate, dopo l'azione ossidante del permanganato riescono colorate in bruno dall'idrossido manganico, e non divengono candide che per l' azione successiva dell'acido solforoso. Ora se in luogo di acido solforoso, per il loro decoloramento, si adopera il solfito alluminico, si conseguono due risultati ad un tempo: l'imbiancamento e l'alluminatura e non uno solo come si pratica comunemente.

Laboratorio di Chimica della Scuola Professionale di Biella; 12 dicembre 1883.

---

## INDICE DEGLI AUTORI

---

### A

ABELLI M. Sui cloruri di orto e metanitrobenzile, 97.

— E SCHIAPARELLI C., Vedi *Schiaparelli e Abelli*.

ALBERTONI. Sul potere ipnotico della paraldeide, 176, 325.

— Cotoina e paracotoina, 325, 496.

— E GUARESCHI I., Chinolina, Kairolina e Kairina, 497.

### B

BALBIANO L., Distillazione secca del bromanisato sodico, 65.

BARBAGLIA G. A., Sugli alcaloidi del *Bum sempervirens*, 249.

BARTOLI A., Sulla costituzione degli elettroliti, 27.

— E PAPASOGLI G., Elettrolisi delle soluzioni di acido fluoridrico e di antimonio potassico con elettrodi di carbone, 22.

— — Elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni di acido borico, 35.

BARTOLI A. E PAPASOGLI G., Ricerche sulla elettrolisi con elettrodi di carbone delle soluzioni dei composti binarii e di varii altri composti acidi e salini, 37.

— Elettrolisi delle soluzioni di ammoniaca e sali ammoniacali con elettrodi di carbone, 251.

— Elettrolisi della glicerina con elettrodi di carbone, 287.

BERNHEIMER O., Intorno ad alcuni derivati della berberina, 342, 498.

— Studii sulla sparteina, 451.

— E NASINI R. Relazioni esistenti fra il potere rifrangente e la costituzione chimica delle sostanze organiche, 317, 498.

BIZIO G., Sulla decomposizione dell'acido ossalico sciolto nell'acqua, 381, 500.

BIZZARRI D. E CAMPANI G., Tentativi per ottenere l'acido tartronico della glicerina e l'acido tartronico dalla eritrite mediante ossidazione elettrolitica, 490.

BOEHRINGER E KOERNER, V. *Koerner e Böhringer*.

BOVIO C., Nuovo metodo di separazione degli acidi citrico e tartrico, 496.

BUSATTI L. E FUNARO A., *V. Funaro e Busatti.*

## C

CAMPANI E BIZZARRI. *V. Bizzarri e Campani.*

CANNIZZARO S., Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonosio, 385

CANZONERI F., Studi sulla resina di thapsia.

CAPRANICA S. Contributo alla chimica del sudore, 171.

CASICCIA V., Un caso di avvelenamento per canape indiana, 498.

CAVAZZI A., Determinazione del bromo in presenza di forti quantità di cloruri, 174.

— Sopra alcune reazioni dell'idrogeno fosforato gassoso, 324.

— Sull'uso del solfato ferrico nell'assaggio dei ioduri mescolati con cloruri e bromuri alcalini, 327, 454.

— Saggio chimico della meteorite di Alfanello, 492.

CERVELLO V., Sull'azione fisiologica della paraldeide e contributo allo studio del cloralio idrato, 172.

CIAMICIAN G. L. E DENNSTEDT M., Azione dell'idrogeno nascente sul pirrolo, 395.

— — L'acetilpirrolo e il pseudoacetilpirrolo, 455.

— — Studi sui composti della serie del pirrolo, 14.

— Azione del cloruro di cianogeno sul composto potassico del pirrolo, 102, 326.

— E SILBER P., Ricerche sulla pirocolla, 320, 327.

— — Studi sui composti della pirocolla, 403.

— — Sintesi della pirocolla.

COPPOLA F., Nuove ricerche sulla genesi delle ptomaine, 11.

— Trasformazione degli acidi fluobenzoinici nell'organismo animale, 521.

COPPOLA M., Sul mal nero delle vite, 493.

COSSA A., Sulla diffusione del didimio, 280

CRESPI P., Solubilità della stricnina e preparazione di alcuni suoi sali, 175.

CURCI A., Ricerche sperimentali sull'azione biologica della oxiacantina, 498.

## D

DENNSTEDT E CIAMICIAN. *V. Ciamician e Dennstedt.*

DI MATTEI E., Sulla pretesa azione tossica delle soluzioni acquose degli organi animali freschi, 172.

— E GAGLIO. *V. Gaglio e Di Mattei.*

— Azione delle diluizioni acquose degli organi cadaverici allo stato di avanzata putrefazione, 493.

## E

EMO A. E PAGLIANI S., *V. Pagliani e Emo.*

ERRERA G., Azione del cloro sul cimento bollente, 421.

## F

FILETI M., Comunicazione preventiva sulla produzione dello scatol, 279.

— Sintesi dello scatol, 358, 500.

— Trasformazione dello scatol in indol e preparazione dell'indol, 378, 500.

FINO V., Sulla rodonite di Viti, 277.

FLORIO F., Solubilità della morfina e preparazione di alcuni suoi sali, 496.

FREDA G., Note mineralogiche, 498.

FRIEDEL. Sulla brucite di Cagne, 278.

FUNARO A. E BUSATTI L., Studi chimici e mineralogici sopra minerali italiani, 433.

## G

GAGLIO G. E DI MATTEI E., Sulla non esistenza di una proprietà tossica della saliva umana, 325.

GAGLIO G. E DI MATTEI E., Sulla formazione di acido ossalico nell'organismo animale, 326.

GIACOSA P., Sugli albuminoidi del vitreo nell'occhio umano, 171.

— Sulla composizione chimica dell'uovo e dei suoi involucri presso la rana comune, 171.

— Su tre casi di avvelenamento per funghi, 326.

— Sul nuovo alcaloide dell'Artemisia Abrotamum, 497.

— Sulla non esistenza della cantaridina nella *Epicometis Hirsutella*, 497.

— Sopra i germi contenuti nell'aria a grandi altezze, 176.

GIBERTINI A. E D., Sullo stato dell'acido solforico nel vino, 539.

GUARESCHI I., Localizzazione dell'arsenico nell'organismo in un caso di avvelenamento, 176.

— Sulla costituzione della tioaldeide e della carbovaleraldina, 500.

— E ALBERTONI. V. *Albertoni e Guareschi*.

— E MOSSO A., Le ptomaine. Ricerche chimiche, fisiologiche e medicolegali, 176, 325, 493.

— Lettera al prof. Paternò riguardo alle ricerche sulle ptomaine, 338.

### II

HANTSCH. Sulla sintesi dei composti piridici per mezzo dell'etere diacetico e dell'ammonaldehyde, 105.

HERZEN. Appunti di chimica fisiologica, 175.

### III

KORNER G. E MENOZZI. Intorno all'azione del ioduro di metile sulla leucina e altre sostanze analoghe, 328, 330.

— E BÖHRINGER. Intorno agli alcaloidi della corteccia di *Angustura*, 328, 364.

LONGI A., Joduro di argento-ammonio, 86.

— Coefficiente di solubilità di alcuni sali di argento e metodo per la ricerca degli acidi cianidrico, cloridrico, bromidrico, jodidrico, ferrocianidrico e ferricianidrico, 87.

— Il solfato di paratoluidina qual reattivo dell'acido nitrico, 465.

— Ricerca dell'acido nitrico in presenza di altri acidi che possono mascherare le sue reazioni, 468.

— Determinazione degli acidi nitroso e nitrico soli o in mescolanza, 469.

— Determinazione dei gas disciolti nei liquidi acquosi, 479.

— Metodi di determinazione volumetrica dell'acido nitrico, 482.

LUXARDO O., Ricerche sulla esistenza di alcaloidi nei semi di mais, 94.

### IV

MACALUSO D., Sull'ossidazione spontanea del mercurio, 485, 498.

MAGGI L., Glie ed acque potabili, 328.

MALERBA P., Ricerca sulle sostanze grasse delle castagne comuni, 173.

— Sull'analisi protistologica delle acque potabili, 323.

MAGNANIMI O. E SPICA G., V. *Spica e Magnanimi*.

MARGARY L., Azione decolorante dei composti ferrici sull'indaco, 374.

— Derivati bromurati del  $\beta$ -naftol-benzolo, 458.

MARINO-ZUCO F., Sulle cosiddette ptomaine in relazione alle ricerche tossicologiche, 431, 498.

— Sulle ptomaine del Selmi, 441.

MAZZARA G., Sopra un nuovo composto della chinina col cloralfio, 289.

— Azione di alcune aldeidi aromatiche sulla chinina, 367.

— Monocloro e dicloracetato di chinina, 525.

- MAZZARA G., Sull'azione dell'aldeide benzica e dell'acido solforico sopra un miscuglio di anilina e nitrobenzina, 527.  
 — E POSSETTO. Sull'azione del cloruro di benzile sulla chinina, 329.  
 MEISSEN P., Studio chimico della meteorite Alfianello, 339.  
 MENOZZI E KOERNER G., *V. Koerner e Menozzi*.  
 MOSO A. E GUARESCHI I., *V. Guareschi e Mosso*.

## N

- NAPOLITANO M., Sopra alcuni derivati dell'acido paracresolglicolico, 73, 173.  
 NASINI R., Sul potere rotatorio dispersivo delle sostanze organiche, 120.  
 — Sulla rifrazione atomica del solfo, 296.  
 — Sul potere rotatorio dell'acido fotostantonico, 375, 498.  
 — E BERNHEIMER O., *V. Bernheimer e Nasini*.

## O

- OMIALORO A., Sintesi degli acidi acetilfenilparacumarico e fenilparacumarico, 173.  
 — Brevi osservazioni sopra una recente comunicazione di I. Riban, 328.  
 — Azione dell'acido nitrico sulla leucrina,  
 OLIVERI V., Ricerche sulla costituzione del florol, 263.  
 — Tentativo di sintesi dell'acido fioritico per mezzo dell'anisilmetilchetone, 275.  
 OLIVERI V. E PATERNO E., *V. Paternò e Oliveri*.

## P

- PAGLIANI S., Sulla determinazione del

peso specifico dei solidi e dei liquidi col metodo della boccetta, 172.

- PAGLIANI S., Alcune proprietà fisiche dei petrolii, 493.  
 — E EMO A., Sull'assorbimento del gas ammoniacale negli alcoli, 378.  
 — E VICENTINI G., Potere illuminante di alcune qualità di olii, 494.  
 PAPASOGLI G. E BARTOLI A., *V. Bartoli e Papasogli*.  
 PATERNO E., Il laboratorio chimico della R. Università di Palermo nell'ultimo decennio, 1.  
 — Sul cimene dell'acido omocuminico,  
 — E OLIVERI V., Fluorobenzina e fluorotoluene, 533.  
 PELLIZZARRI G., Eteri benzilici delle diosibenzine, 501.  
 PESCI L., Ricerche sul Phellandrium aquaticum, 496.  
 PICCINI. Ossidazione dell'acido titanico, 57.  
 PIUTTI A., Sull'acido ftalamidobenzoico (1,3), 329.  
 — Azione dell'anidride ftalica sulle monamine secondarie, 542.  
 POLLACCI E., Ricerca dell'acido solforico nei vini e negli aceti, 315.  
 PORRO. Ricerche analitiche sui petrolii italiani, 77.  
 POSSETTO E MAZZARA G., *Vedi Mazzara e Possetto*.  
 PRATESI L., Sull'etere metilendietilico, 313.  
 — Sulla exametilenamina, 437.
- R**
- RICCIARDI L., Sulla diffusione del vanadio nel regno minerale e vegetale, 259.  
 ROTONDI. Azione dell'elettrolisi sulle soluzioni di acido pirogallico, 279.  
 — Sulla decomposizione del cloruro sodico mediante l'elettrolisi e sue applicazioni industriali, 279.

SPICA G. E MAGNANIMI O., *Sopra un ossibromotoluochinone*, 312.

## T

TACCHINI P., *Sulle polveri meteoriche e l'analisi chimica delle terre del Sahara*, 327.

TROTTARELLI G., *Ricerche sopra talune rocce del territorio di Terni*, 347.

## V

VIGNA A., *Fermentazione della glicerina coi Bacterii del tartrato ammonico*, 293.

VITALI D., *Sulla ricerca dell'acetone nelle urine*, 323.

— *Ricerca del solfuro di carbonio*, 496.

## Z

ZAY C. E., *Sul cloroaurato di trimetilammina*, 420.

SARDO S., *Sintesi dell'acido fenilmetilacetico*, 273.

SCHIAPARELLI C., *Sulla saponina della saponaria officinalis*, 422.

— E ABELLI M., *Sui nitroderivati della resorcina*, 257.

SCHIFF R., *Sui volumi molecolari delle sostanze liquide*, 177.

SCHIFF U., *Acido protocattannico ed anidridi di ossiacidi aromatici*, 90.

— *Intorno alla metamidobenzamide*, 113.

— *Nuove ricerche sull'arbutina*, 508.

SCURATI-MANZONI G., *Azione del solfito alluminico sullo idrossido mangani- co*, 567.

SELMI F., *Tolleranza degli animali domestici per l'arsenico e sua distribuzione nell'organismo*, 497.

SESTINI F., *A proposito della preparazione del solfocarbonato*, 538.

SILBER P. E CIAMICIAN G. L., *V. Ciamician e Silber*.

SOLDAINI A., *Nuovi studii sulle ptomaine*, 325.

## INDICE DELLE MATERIE

---

- ▲
- Acetato allilico.** Volume molecolare, 204.  
 — amilico. Id., 204.  
 — butilico. Id., 204.  
 — etilico. Id., 204.  
 — metilico Id., 204.  
 — propilico. Id., 204.
- Acetati.** Elettrolisi delle loro soluzioni con elettrodi di carbone, 48.
- Acetone.** Volume molecolare, 204.
- Acetilpirrolo,** 455.  
 — Ricerca nelle urine, 323.
- Acidi.** Elettrolisi, 37.  
 — derivanti dalla ossidazione del mellogeno, 51.
- Acido acetilfenilparacuminarico,** 173.  
 — amidobenzoico. Azione della fenilftalimide, 334; azione della ftalimide, 335; azione dell'anilina, 337.  
 — arsenico. Elettrolisi, 45.  
 — bibromoanisico. Etere metilico dalla distillazione del bibromoanisato sodico, 66.
- Acido bibromoparaossibenzoico.** Dalla distillazione secca del bibromoanisato sodico, 69.  
 — bicloracrilico- $\alpha$ . Dall'azione del percloruro di fosforo sulla pirocolla, 321; dal percloruro di percloropirocolla, 409.  
 — bicloromaleico. Imide dal percloruro di percloropirocolla, 411.  
 — borico. Elettrolisi, 35, 46.  
 — bromidrico. Elettrolisi, 40; ricerca, 87.  
 — bromico. Ricerca, 87.  
 — butirrico normale. Volume molecolare, 202.  
 — caprilico normale. Nella resina di Thapsia, 549.  
 — carbossipirrolico. Preparazione dal mucato ammonico, 564.  
 — catellagico. Dall'acido protocatechico, 92.  
 — cianidrico. Ricerca, 87.  
 — citrico. Separazione dall'acido tartrico, 496.  
 — cloridrico. Elettrolisi, 38; ricerca, 87.  
 — clorico. Ricerca, 87.



**Acido collidindicarbonico**, 108; prodotti della sua ossidazione, 109.

- **conilfenftalamico**, 558.
- **cromico**. Elettrolisi, 47.
- **difenilftalamico**, 549.
- **etilfenilftalamico**, 545.
- **fenilmelilotico**. Sintesi, 273.
- **fenilparacumarico**, 173.
- **ferricianidrico**. Ricerca, 87.
- **ferrocianidrico**. Ricerca, 87.
- **floretico**. Tentativo di sintesi, 275.
- **florolcarbolico**, 267.
- **fluobenzoico-orto**. Trasformazione nell'organismo animale, 521.
- **id. meta, id.**, 521.
- **id. para id.**, 521.
- **fluoippurico-orto**, 521.
- **id. meta**, 521.
- **id para**, 521.
- **fluoridrico**. Elettrolisi, 22.
- **fotosantonico**. Potere rotatorio, 375, 498.
- **ftalamidobenzoico** (1, 3) 329; Azione della paratoluidina, 331; azione dell'ammoniaca, 333.
- **idromellico**. Dall'elettrolisi delle soluzioni alcaline con elettrodi di carbone, 53.
- **idropiromellico**. **Id.**, 54.
- **iodico**. Ricerca, 87.
- **iodidrico**. Elettrolisi, 41; Ricerca, 87.
- **isobutirrico**. Volume molecolare, 302.
- **lutidintricarbolico**, 109.
- **mellico**. Elettrolisi, 47.
- **metafluobenzoico**. Trasformazione nell'organismo animale, 521.
- **metafluoippurico**, 521.
- **nitroso**. Determinazione, 469.
- **nitrico**. Elettrolisi, 44; reattivo dell'acido nitrico, 465; ricerca, 468; dosaggio, 469, 482.
- **omocuminico**. Distillazione con calce, 536.
- **ortofluobenzoico**. Trasformazione nell'organismo, 521.

**Acido ortofluoippurico**, 539.

- **paracresolglicolico**. Derivati, 73, 173.
- **parafluobenzoico**. Trasformazione nell'organismo, 521.
- **parafluoippurico**, 521.
- **parasantonico**. Potere rotatorio degli eteri, 159.
- **picolintetracarbolico**, 109.
- **piridinpentacarbolico**, 110.
- **piperilfenftalamico**, 553.
- **pirogallico**. Elettrolisi, 279.
- **piromellico**. Dall'elettrolisi della potassa con elettrodi di carbone, 51.
- **protocatechico**. Azione dell'acido arsenico, 91; azione dell'ossicloruro di fosforo, 91; azione del carbonato sodico, 92.
- **protocattannico**, 90.
- **santonico**. Potere rotatorio, 163.
- **santonoso**. Prodotti di decomposizione, 385.
- **solforico**. Elettrolisi, 43; azione sull'anilina e la nitrobenzina, 527; nel vino, 539; ricerca nei vini e negli aceti, 313.
- **tapsico**, 515.
- **tartarico**. Separazione dall'acido citrico, 496; Tentativo per ottenerlo dall'eritrite, 490.
- **tartronico**. Tentativo per ottenerlo dalla glicerina, 490.
- **umico**. Dalle viti affette dal mal nero, 495.

**Acqua**. Volume molecolare, 185; elettrolisi con elettrodi di carbone, 35.

- **potabile**. Analisi protistologica, 323.
- **e glie**, 328.

**Albuminoidi del vitreo nell'occhio umano**, 171.

**Alcaloidi**. Nei semi di mais, 94; del *buxus sempervirens*, 249; della corteccia di Angustura, 328, 363.

**Alcool allilico**. Volume molecolare, 199.

- Alcool amilico, id. 199.  
 — butilico normale, id. 199.  
 — caprilico, id. 200.  
 — etilico, id. 198.  
 — isobutilico, id. 199.  
 — isopropilico, id. 199.  
 — metilico, id. 198.  
 — propilico normale, 198.  
 Aldeide benzoica. Azione sull'anilina e la nitrobenzina, 527.  
 Allilpirrolo, 17.  
 Amilene. Volume molecolare, 187.  
 Ammonaldeide. Nella sintesi dei composti piridici, 103.  
 Ammoniaca. Assorbimento negli alcali 278.  
 Anidride tapsica, 516.  
 — ftalica. Azione sulle monamine secondarie, 542.  
 Anidridi di ossiacidi aromatici, 90.  
 — amidobenzoiche, 339.  
 Anilina. Azione dell'aldeide benzoica e dell'acido solforico, 527.  
 Anisilmetilchetone, 275.  
 Anisol. Volume molecolare, 203.  
 Antimoniato potassico. Elettrolisi, 24.  
 Arbutina. Nuove ricerche, 508.  
 Aria. Germi che contiene a grandi altezze, 176.  
 Arsenico. Localizzazione nell'organismo in caso di avvelenamento, 176; tolleranza degli animali domestici e distribuzione nell'organismo, 477.  
 Artemisia Abrotamum. Sualcaloide 197.
- B**
- Bacterii del tartrato ammonico per la fermentazione della glicerina, 293.  
 Benzilarbutina, 510.  
 Benzilidinitroidrochinone, 512.  
 Benzilididrochinone, 501, 511.  
 Benzilnitroarbutina, 511.  
 Benzilnitroidrochinone, 512.
- Benzina. Volume molecolare, 189; costituzione, 227.  
 Berberina. Derivati, 342, 498.  
 Bibromoanisato sodico<sup>2</sup> Distillazione secca, 65.  
 Bicromati alcalini. Elettrolisi, 46.  
 Biidrodimetilnaftol. Dall'acido santonosio, 390.  
 Binarii composti. Elettrolisi, 37.  
 Bisolfito sodico. Elettrolisi, 48.  
 Bromato di argento. Solubilità, 87.  
 Bromo. Determinazione in presenza di cloruri, 174.  
 Bromuro di argento. Solubilità, 87.  
 Bromuro potassico. Elettrolisi, 41.  
 Brucide di Cogne, 278.  
 Bussina, 249.  
 Bussinidina, 249.  
 Butirrato etilico. Volume molecolare, 208.
- C**
- Canape indiana. Avvelenamento, 498.  
 Cantaridina, 497.  
 Caprilene. Volume molecolare, 188.  
 Carbone. Uso nell'elettrolisi, 22, 37, 281, 287.  
 Carbovaleraldina. Costituzione, 500.  
 Carvene. Derivati 100; volume molecolare, 193.  
 Chinina. Composto col cloralio, 269; azione di alcune aldeidi aromatiche, 367; Mocloroacetato e dicloracetato, 525; azione del cloruro di benzile, 527.  
 Chinolina. Studii, 497; dalla berberina, 342.  
 Cianopirrolo, 103.  
 Cianuro di argento. Solubilità, 87.  
 — Potassico. Elettrolisi, 42.  
 Cimene. Volume molecolare, 193;

azione del cloro, 424; dall'acido omocuminico, 535.

**Cloralio.** Studio, 172; composto colla chinina, 269; composto col paracresol, 271; composto col timolo, 272.

**Clorati alcalini.** Elettrolisi, 46.

**Clorite.** 435.

**Clorobenzina.** Volume molecolare, 197.

**Cloroformio.** Volume molecolare, 193.

**Clorotoluene.** Volume molecolare, 192.

**Cloruri.** Elettrolisi, 39.

**Cloruro di allile.** Volume molecolare, 196.

**Cloruro di argento.** Solubilità, 87.

— **dibenzile.** Volume molecolare, 197; azione sulla chinina, 529.

— **di etilene.** Volume molecolare, 194.

— **di etilidene.** Volume molecolare, 195.

— **di metanitrobenzile,** 97.

— **di ortonitrobenzile,** 97.

— **di propile.** Volume molecolare, 196.

— **sodico.** Elettrolisi, 279.

**Collidina  $\beta$ .** Dall'acido collidindicarbonico, 108.

**Composti ferrici.** Azione decolorante sull'indaco, 374.

**Conilenamintaleina,** 539.

**Corrente residua,** 28.

**Cotoina,** 325, 496.

**Cusparina.** Alcaloide della corteccia di Angustura, 363.

## D

**Decane secondario.** Volume molecolare, 187.

**Dialli'e.** Volume molecolare, 189.

**Diamilene.** Volume molecolare, 188.

**Dibenzilidrochinone,** 501.

**Dibenzilnitroidrochinone,** 504.

**Dibenzilpirocatechina,** 507.

**Dibenzilresorcina,** 504.

**Diethylacetal.** Volume molecolare, 202.

**Didimio.** Diffusione, 280.

**Difenilamintaleina,** 551.

**Diiscamile.** Volume molecolare, 187.

**Disobutile.** Vol. molecolare, 186.

**Dimetilacetale.** Volume molecolare, 202.

**Dimetilcarbinol.** Volume molecolare, 200.

**Dimetilnaftol.** Dall'acido santonosio, 388.

## E

**Elettrolisi con elettrodi di carbone,** 22; delle soluzioni di acido fluoridrico, 22; delle soluzioni di antimonio potassico, 24; dell'acqua e delle soluzioni di acido borico, 35; delle soluzioni di composti binarii, 37; di composti acidi e salini, 37; delle soluzioni di ammoniaca e di sali ammoniacali, 281.

**Elettroliti.** Loro costituzione, 27.

**Epichloridrina.** Volume molecolare, 197.

**Esametilenammina,** 437.

**Esane normale.** Volume molecolare, 186.

**Etere cloracetico.** Volume molecolare, 205.

— **collidindicarbonico,** 108.

— **diacetico.** Nella sintesi dei composti piridici, 105.

— **dichloracetico.** Volume molecolare, 205.

— **idrocollidindicarbonico,** 107; derivati alogenici, 107; prodotto di ossidazione, 108; azione dell'HCl, 108.

— **metilendiethylico,** 313.

— **metilico del fiorol,** 256.

- tricloraacetico. Volume molecolare, 203.
- Eteri benzilici delle diossibenzine, 504.
- fotosantonici. Potere rotatorio, 439.
- santonici. Potere rotatorio, 439.
- Etilanilftaleina, 547.
- Etilanilina. Azione dell'anidride ftalica, 543.
- Etilbenzina. Volume molecolare, 490.
- Etilenbenzina. Volume molecolare, 491.
- Etiltoluidinftaleina, 548.

## F

- Fellantrene. Dal phellandrium aquaticum, 496.
- Fenetol. Volume molecolare, 203.
- Floretato sodico. Azione del calore, 268.
- Florol. Ricerche sulla natura chimica, 263; etere metilico, 266; azione della potassa fondente, 268.
- Fluorobenzina, 533.
- Fluorotoluene, 533.
- Formiati. Elettrolisi, 48.
- Formiato amilico. Volume molecolare, 204.
- butilico. Volume molecolare, 204.
- etilico. Volume molecolare, 204.
- metilico. Volume molecolare, 203.
- Fosfatotricalcico. Trasformazione nei composti clorurati del fosforo, 328.
- Ftalamidobenzanilide, 330.
- Funghi. Avvelenamento, 336.
- Furfuroil. Volume molecolare, 201.

## G

- Galipeina. Alcaloide della corteccia di Augustura, 363.
- Gas. Determinazione dei gas disciolti nei liquidi acquosi, 479.
- Glicerina. Elettrolisi con elettrodi di carbone e di platino, 287; fermentazione coi batteri del tartrato ammonico, 293.
- Glie. Determinazione nelle acque potabili, 328.
- Grafite. Nell'elettrolisi. V. *Elettrolisi* con elettrodi di carbone.
- Grassi. Nelle castagne comuni, 473.

## H

- Humite, 498.

## I

- Idrato potassico. Elettrolisi con elettrodi di carbone, 51.
- Idroberberina. Azione dell'ioduro di metile, 343; azione dell'iodio, 346; azione del solfuro ammonico, 346.
- Idrochinone. Eteri benzilici, 504.
- Idrocollidina, 409.
- Iidrogeno fosforato gassoso. Reazioni, 324.
- Iidrossido manganico. Azione del solfito alluminico, 567.
- Imide dell'acido bicloromaleico, 414; azione della potassa, 415; azione dell'acqua, 415.
- Indaco. Azione decolorante dei composti ferriici, 374.
- Indol. Preparazione, 378, 500.
- Iodato di argento. Solubilità, 87.
- Ioduro di argento amthonio, 86.
- di argento. Solubilità, 87.
- dimetile. Azione sulla leucina e sostanze analoghe, 328.

— potassico. Elettrolisi, 42.  
 Ipocloritici alcalini. Elettrolisi, 46.  
 Isoamilarbutina, 508.  
 Isobutirrato etilico. Volume molecolare, 208.  
 Ittrio. Nello sfeno della sienite del Biellese, 326.

## K

Kairina, 497.  
 Kairolina, 497.

## L

Laboratorio chimico della R. Università di Palermo, 4.  
 Leucina. Azione del joduro di metile, 328, 350.  
 Leucite. Nuovo caso di metamorfismo, 499.

## M

Mellogeno. Analisi di quello ottenuto nella elettrolisi delle soluzioni di acido mellico, 49; dell'acido solforico, 49; dell'acido borico, 50; acidi derivanti dalla sua ossidazione, 51.  
 Mercurio ossidazione spontanea, 483, 498.  
 Mesitilene. Volume molecolare, 493.  
 Metamidobenzamide, 413.  
 Metasantonina. Potere rotatorio, 433.  
 Meteorite di alfanello. Studio chimico, 369, 492.  
 Metilarbutina, 508.  
 Metilessilcarbinol. Volume molecolare, 200.  
 Metilessilchetone. Volume molecolare, 204.  
 Minerali italiani. Studii chimico-mineralogici, 433.

Molecole parziali di un elettrolito, 30.  
 — totali, 30.  
 Morfina. Solubilità e sali, 496.

## N

Naftolazobenzina  $\beta$ . Derivati bromurati, 438.  
 Nitrati. Elettrolisi,  
 Nitrobenzina. Azione dell'aldeide benzoica e dell'acido solforico, 527.  
 Nitrosopirrolina, 402.

## O

Octane secondario. Volume molecolare, 486.  
 Olii. Potere illuminante, 494.  
 Organica daverici. Azione della loro diluizioni acquose, 493.  
 Organiche sostanze. Studii sul potere rotatorio dispersivo, 420.  
 Ortotolilftalimide, 562.  
 Ossalati. Elettrolisi, 48.  
 Ossibromotoluchinone, 312.  
 Ossidostibiografico, 25.  
 Ossigeno. Volume atomico, 231.  
 Ossiacantina. Ricerche biologiche, 498.

## P

Parabussina, 249.  
 Paracotoina, 325, 496.  
 Paracresolcloralio, 272.  
 Paraetiltoluene. Volume molecolare, 192.  
 Paraldehyde. Azione fisiologica, 472; potere ipnotico, 476, 325. Volume molecolare, 204.  
 Parasantonide. Potere rotatorio, 443.  
 Pentane secondario. Volume molecolare, 485.

**Percloretile.** Volume molecolare, 496.

**Percloruro di percloropirocolla**, 403; azione dell'idrogeno nascente, 407; azione dell'acqua, 409; azione dell'acido acetico diluito, 411.

**Permanganati alcalini.** Elettrolisi, 46.

**Peso specifico.** Cause di errore nella determinazione dei solidi e dei liquidi, 172, 493.

**Petrolii.** Ricerche, 77; proprietà fisiche, 495.

**Phellandrium aquaticum.** Ricerche, 496.

**Piperilenaminstaleina**, 553.

**Piridici composti.** Sintesi, Pirocatechina, 507.

**Pirocolla** Ricerche, 320, 327; azione del bromo, 403; sintesi, 563.

**Pirogallolo.** Elettrolisi delle soluzioni sodiche, 48.

**Pirossene.** Varietà cuprifera, 499.

**Pirrolina**, 398; azione di  $\text{CH}_3\text{I}$ , 400; derivato nitroso, 402.

**Pirrollo.** Azione dell'etere clorocarbonico sul composto potassico, 14; azione del bromuro allilico sul composto potassico, 17; azione del iodio sul composto potassico, 18; azione del cloruro di cianogeno sul composto potassico, 102, 320; azione dell'idrogeno nascente, 393; derivati acetilici, 433.

— biidrogenato, 398.

**Platino.** Elettrolisi, 287.

**Potere rifrangente.** Relazioni colla costituzione chimica delle combinazioni organiche, 317, 498.

**Potere rotatorio** delle sostanze organiche, 120.

**Propilbenzina normale.** Volume molecolare, 191.

**Propionato amilico.** Volume molecolare, 207.

— etilico id., 207.

— metilico id., 207.

— propilico id., 207.

**Pseudoacetilpirrollo**, 455, azione del bromo, 461.

**Ptomaine.** Loro genesi, 11; ricerche chimiche, fisiologiche e medicolegali, 176, 323, 493; nuovi studii, 325; in relazione alle ricerche tossicologiche, 431, 498; studii, 441; Lettera a Paternò, 588.

**Purpurogallina.** Dall'elettrolisi dell'acido pirogallico, 279.

## RE

**Resina di thapsia.** Studii, 514.

**Resorcina.** Nitroderivati, 237.

— eteri benzilici, 304.

**Rocce di Terni**, 317.

**Rodonite di Viù**, 277.

## SA

**Sahara** confronto delle polveri meteoriche di Sicilia e del Sahara, 327.

**Sali.** Elettrolisi, 37.

— di argento. Caffeiente di solubilità,

**Salivumana.** Non esistenza di sua proprietà tossica, 325.

**Santonide.** Potere rotatorio, 149.

**Santonina id.**, 135.

**Sapogenina.** V. *saponetina*.

**Saponetina.** Dalla saponina, 439.

**Saponina.** Dalla saponaria officinalis, 422.

**Scatol.** Dalla distillazione dell'amidocuminato di bario con barite, 279; sintesi, 338, 500; trasformazione in indol, 378, 503.

**Solfati.** Elettrolisi, 44.

**Solfato di paratoluidina.** Reattivo dell'acido nitrico, 455.

— ferrico. Uso nell'assaggio dei joduri, 327, 454.

**Solfito alluminico.** Azione sulle idrossido manganico, 567.

**Solfo.** Rifrazione atomica, 297.

**Solfocarbonato.** Polemica a

proposito di un processo di preparazione, 538.  
**Solfuro sodico.** Elettrolisi, 43.  
 — ammonico, id., 43.  
 — di carbonio. Ricerca, 496.  
**Soluzioni acquose di organici animali freschi.** Azione tossica, 172.  
**Sostanze organiche.** Potere rotatorio dispersivo, 120.  
 — liquide. Volume molecolare, 177.  
**Sparteina,** 451.  
**Stibio mellogeno.** Dall'elettrolisi dall'antimoniato potassico con elettrodi di carbonio, 23.  
**Stirol.** Volume molecolare, 191.  
**Strienina.** Solubilità, 175; sali, 173.  
**Sudore,** 171.

### T

**Terpene ditrementina.** Vol. molecolare, 193.  
**Terpeni.** Prodotti di addizione, 99.  
**Tetracloropirrololo,** 408, 418.  
**Tetracloruro di carbonio.** Vol. molecolare, 194.  
**Tetraidrocolidina,** 109.  
**Tetraiodopirrololo,** 20; azione del potassio e del sodio, 21; azione degli alcolati potassico e sodico, 21.  
**Tetrolcianamide,** 103.  
**Tetrolcianuramide,** 104.  
**Tetrolo,** 15.

**Tetrolurea,** 16.  
**Tetroluretana,** 15; azione dell'ammoniaca, 16.  
**Teucrina.** Azione dell'acido nitrico, 498.  
**Tioaldeide.** 500.  
**Timolclorale,** 272.  
**Toluene.** Volume molecolare, 189.  
**Triclorethane asimmetrico.** Vol. molecolare, 195.  
**Trimetilammina.** Cloraurato, 420.  
**Tritetrolmelamina,** 104.

### U

**Uovo.** Composizione chimica dell'uovo della rana, 171.

### V

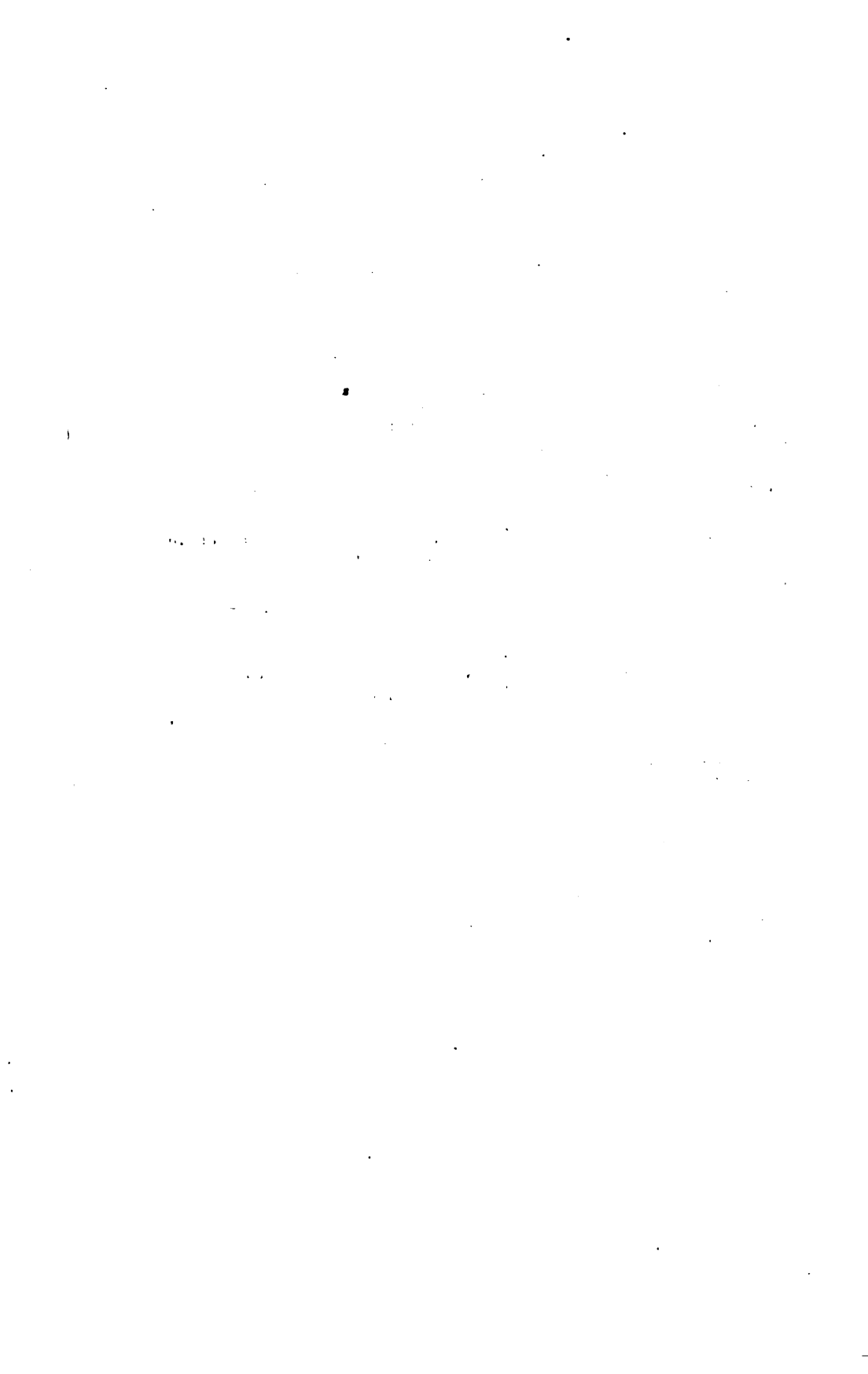
**Vanadio.** Diffusione nel regno animale e vegetale, 259.  
**Vino.** Stato dell'acido solforico nel vino, 539.

### W

**Wollastonite,** 433.

### X

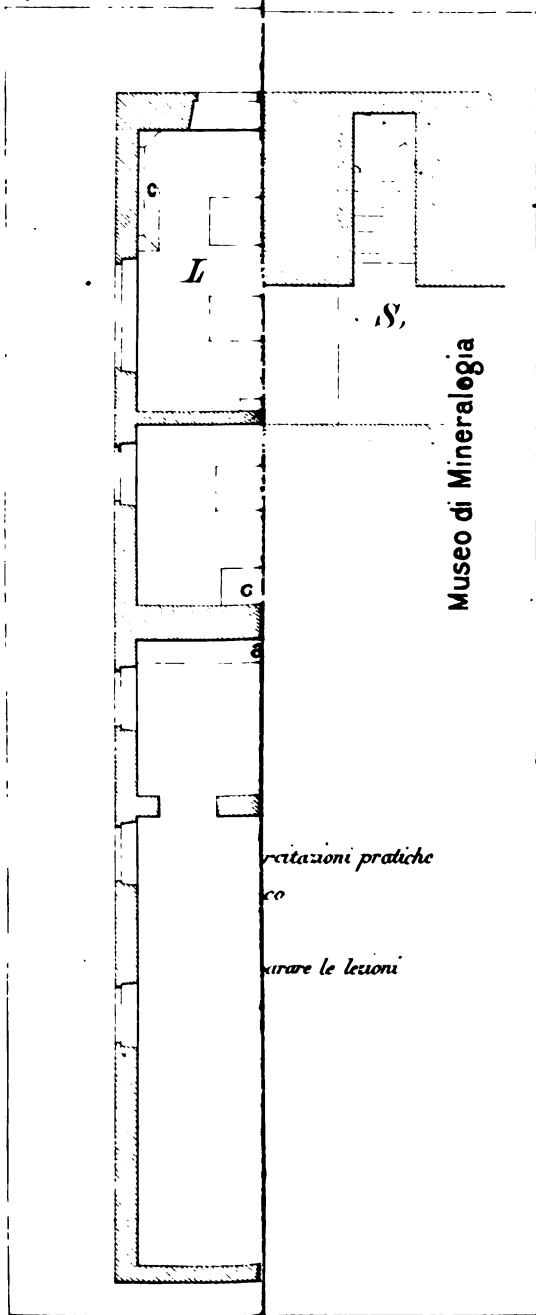
**Xileni.** Volume molecolare, 190.







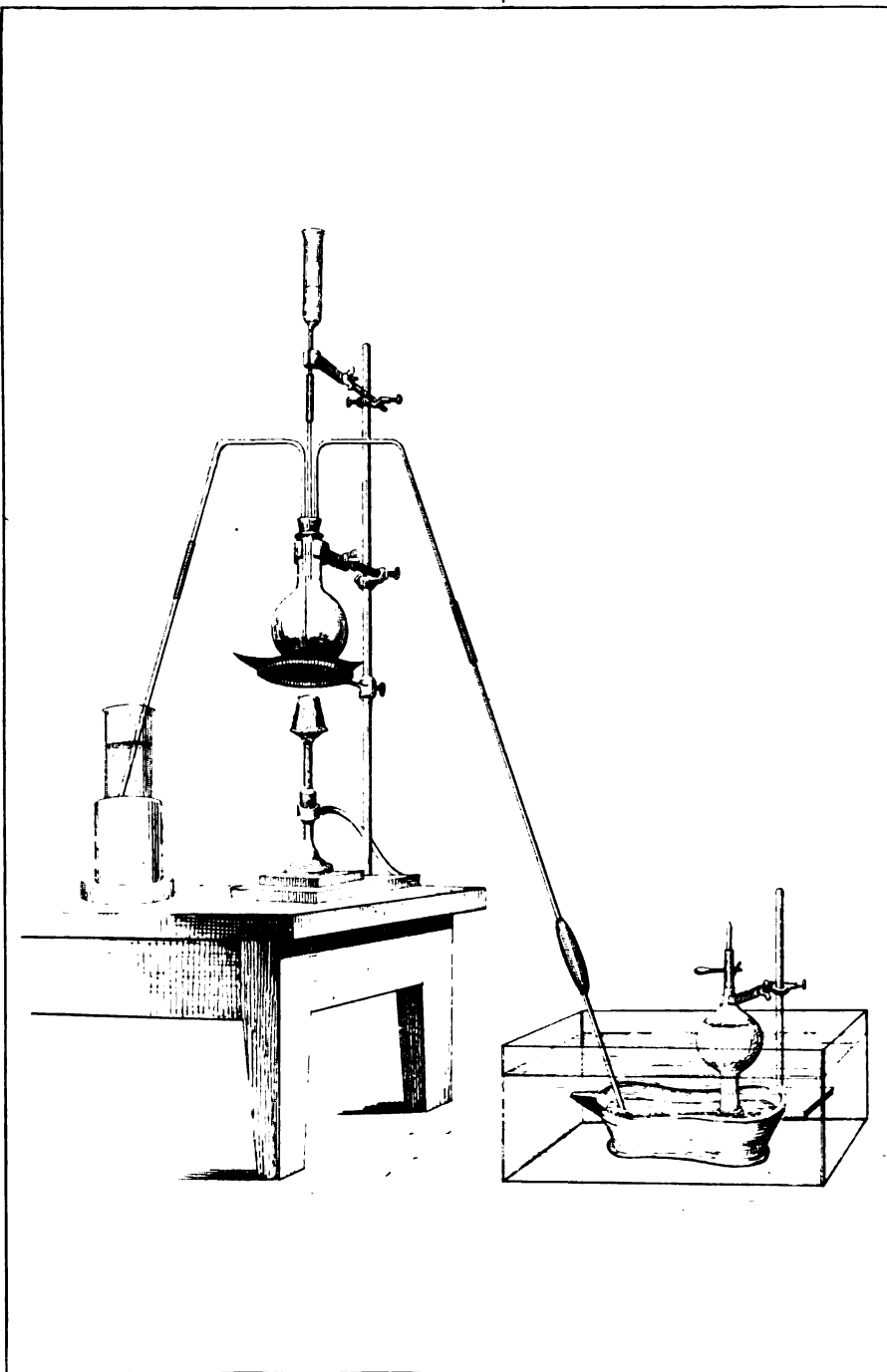
















Library of Chemistry  
and Chemical Engineering

**NON-CIRCULATING**

AUXILIARY COLLECTION

